This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

BIOCHEM.

THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

EMIL FISCHER COLLECTION

PRESENTED BY HIS SON

Prof. Hermann Fischer
Basel
Rötlmeyerstr. 22

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN
VON
FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

BAND CXVII.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1861.

Chemistry Lib.

QD 1
J8
v. 117-118
CHEMISTRY
LIBRARY
BIOCHEM.
LIBRARY

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN
VON
FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND XLI.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1861.

M644323

Inh

eine r
Wasserst
Griefs
die Ze
tauschi
das Sa
rung
nyde b
ellunge
1.

2.

3.
4.

5

ber di
Umw
Kel

Inhaltsanzeige des CXVII. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Ueber eine neue Klasse organischer Verbindungen, in welchen Wasserstoff durch Stickstoff vertreten ist; von Peter Griefs 1

Ueber die Zersetzung einiger Aldehyde bei der Einwirkung des caustischen Kalks; von Rudolph Fittig 68

Ueber das Saligenin; von Fr. Beilstein und F. Seelheim . 83

Einwirkung der schwefligen Säure auf einige Metalle und Metalloxyde bei höherer Temperatur; von Hugo Schiff . . . 92

Mittheilungen aus dem Laboratorium von Prof. C. Boedeker:

1. Das Alkapton; ein Beitrag zur Frage: welche Stoffe des Harns können aus einer alkalischen Kupferoxydlösung Kupferoxydul reduciren? 98
2. Harnsaures Natron, in durchsichtigen Kugeln erscheinend; von Dr. Baumgarten (St. Louis, U. S.) . 106
3. Zusammensetzung des Eiters; von C. Giesecke . . 110
4. Künstliche Bildung von Zucker aus Knorpel (Chondrogen), und über die Umsetzung des genossenen Knorpels im menschlichen Körper; von Dr. G. Fischer und C. Boedeker 111
5. Leichtere Abscheidung des Inosits; von Dr. L. Cooper Lane (San Francisco, Cal.) 118

Ueber die Bromsubstitutionsproducte der Bernsteinsäure und ihre Umwandlung in Weinsäure und Aepfelsäure; von Aug. Kekulé 120

Seite

Ueber Dibrombernsteinsäure und die künstliche Bildung von Weinsäure; von W. H. Perkin und B. F. Duppa 130

Aepfelsäure erhalten durch Desoxydation der Weinsäure; von V. Dessaignes 134

Umwandlung des Aethylens zu complicirteren organischen Säuren; von A. Wurtz 136

Ueber einen neuen mit dem Aldehyd isomeren Körper; von A. Bauer 141

Ueber die Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf Dulcin; von H. Carlet 143

Wood's leichtflüssige Metalllegirung 144

Zweites Heft.

Beiträge zur Kenntnifs der Salicylsäure und der Benzoësäure; von Aug. Kekulé 145

Ueber die Acetoxybenzaminsäure, eine mit der Hippursäure isomere Säure; von G. C. Foster 165

Vorläufige Notiz über das Hydantoïn; von Adolph Baeyer . . 178

Ueber das specifische Gewicht des flüssigen Ammoniaks; von Ph. Jolly 181

Vorläufige Notiz über eine neue Säure aus Toluol; von Rudolph Fittig 191

Mittheilungen aus dem Laboratorium von Prof. C. Boedeker:

6. Ein neues Reagens für schweflige Säure 193
7. Titrirung der Phosphorsäure und des Arsens . . . 195
8. Ueber Carotin und Hydrocarotin; von Dr. August Husemann 200
9. Notiz über die Einwirkung von Einfach-Schwefelkohlenstoff auf Antimonsuperchlorid; von Demselben 229

Verallgemeinerung der acidimetrischen Methode; von E. Langer und R. Wawnikiewicz 230

Ueber den Anisalkohol und zwei davon sich ableitende sauerstoffhaltige Basen; von S. Cannizzaro 238

Seite

Ueber den Anisalkohol und eine neue der Anissäure homologe Säure; von Demselben 243

Bestimmung der zur Verbrennung organischer Stoffe nöthigen Sauerstoffmenge; von August Stromeyer 247

Ueber die Titrirung des Zinns; von Demselben 261

Ueber die zweibasischen organischen Säuren und einen neuen von der Oenanthylsäure sich ableitenden Kohlenwasserstoff; von A. Riche 265

Ueber die Polyäthylenalkohole; von A. V. Lourenço 269

Drittes Heft.

Ueber Filtration der Luft in Beziehung auf Gährung, Fäulnifs und Krystallisation; von H. Schröder 273

Ueber die Fabrikation von Sauerstoffgas; nach H. Sainte-Claire Deville und H. Debray 295

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald:

4. Ueber einige Flechtenstoffe; von Dr. O. Hesse . . . 297

Ueber Dijodessigsäure; von W. H. Perkin und B. F. Duppa . 351

Ueber einige Cyanverbindungen der Platinmetalle; von Dr. C. A. Martius 357

Bestimmung der verschiedenen Oxydationsstufen im Braunstein; von Dr. Mohr 382

Auflösung der maſsanalytischen Aufgabe von Bd. CXVI, S. 128 dieser Annalen; von Demselben 386

Ueber das specifische Gewicht der Mischungen aus Alkohol und Wasser; nach E. H. von Baumhauer und Pouillet . . 391

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXVII. Bandes erstes Heft.

Ueber eine neue Klasse organischer Verbindungen, in welchen Wasserstoff durch Stickstoff vertreten ist;

von *Peter Griefs.*

Zweite Abhandlung.

In dem ersten Theile *) dieser Arbeit habe ich einige Verbindungen beschrieben, welche durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Amidosäuren aus der Phenylgruppe entstehen und dabei drei Atome Wasserstoff gegen ein Atom Stickstoff austauschen. Ich habe dieses Verhalten bei ähnlich constituirten Körpern und anderen Gruppen studirt und mehrere bemerkenswerthe Producte erhalten, von denen ich vorerst nur diejenigen näher beschreiben will, welche sich von Amidosäuren aus der Familie der aromatischen Säuren ableiten.

Obwohl auch bei diesen Körpern die gedachte Reaction in ähnlicher Weise, wie früher beobachtet, verläuft, so zeigt sich doch insofern ein wesentlicher Unterschied, dafs nicht gleiche Atome salpetrige Säure und Amidosäure auf einander wirken, sondern dafs hier ein Atom salpetrige

*) Diese Annalen CXIII, 201.

Säure mit zwei Atomen Amidosäure in Wechselwirkung tritt. Während sich das Diazodinitrophenol nach der Gleichung bildet:

$$\underbrace{C_{12}H_5N_3O_{10}}_{\text{Pikraminsäure}} + NO_3 = \underbrace{C_{12}H_2N_4O_{10}}_{\text{Diazodinitrophenol,}} + 3\,HO$$

geschieht die Einwirkung der salpetrigen Säure z. B. auf Amidobenzoësäure im Sinne folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_{28}H_{14}N_2O_8}_{\text{Zwei Atome Amidobenzoësäure}} + NO_3 = \underbrace{C_{28}H_{11}N_3O_8}_{\text{Neuer Körper}} + 3\,HO.$$

Die auf letztere Art entstehenden Verbindungen haben im Allgemeinen die charakteristischen Eigenschaften der in der ersten Abhandlung beschriebenen Körper, aufserdem zeigen sie noch manche Eigenthümlichkeiten, welche zum Theil in der complicirteren Zusammensetzung derselben begründet sind, und sich besonders durch eine gröfsere Anzahl von Zersetzungsprocessen manifestiren. Ich unterlasse es, über diese Beziehungen jetzt schon ausführlicher mich zu verbreiten, und gebe zuvörderst eine specielle Beschreibung der Darstellung und Eigenschaften einer dieser Substanzen, der

Diazobenzoë-Amidobenzoësäure.

Die Darstellung dieses Körpers ist nur wenig verschieden von der des Diazodinitrophenols. Sie geschieht durch Einleiten eines Stromes salpetriger Säure in eine kalt gesättigte alkoholische Lösung reiner Amidobenzoësäure *): $(C_{14}H_5(NH_2)O_4)$.

*) Die Amidobenzoësäure erhält man am leichtesten auf die Weise, dafs man Nitrobenzoësäure in viel überschüssigem starkem wässerigem Ammoniak löst und die Lösung in der Kälte mit Schwefelwasserstoff sättigt. Die Nitrobenzoësäure wird hierbei ohne Erwärmen und aufserordentlich viel leichter reducirt, als wenn man nach Gerland's Angabe in die kochende ammoniakalische Lösung derselben Schwefelwasserstoff leitet. Die so entstandene Amidobenzoësäure wird dann wie gewöhnlich weiter gereinigt.

Nach einigen Augenblicken verschwindet die weinrothe Farbe der Lösung, und sofort, oft jedoch erst kurze Zeit nachher, beginnt die Ausscheidung eines orangegelben krystallinischen Körpers, dessen Menge sich rasch vermehrt. Die dabei auftretende Wärme sucht man durch Abkühlen mit kaltem Wasser zu mäfsigen. Ist alle Amidobenzoësäure in die neue Verbindung umgewandelt, welcher Zeitpunkt dann eingetreten ist, wenn die Menge des ausgeschiedenen gelben Körpers nicht mehr zunimmt, so unterbricht man die Operation *) und sammelt die neue Verbindung auf einem Filter, um sie von der Mutterlauge zu befreien. Durch öfteres Auswaschen mit warmem Alkohol, bis dieser beinahe farblos abläuft und kaum noch Spuren eines Körpers in Lösung nimmt, erhält man sie vollkommen rein.

Auch eine wässerige Lösung von Amidobenzoësäure scheidet beim Einleiten von salpetriger Säure den neuen Körper aus, jedoch ist diese Darstellungsmethode kaum anzuempfehlen, da sie nie ein so schönes und reines Prduct liefert, wie erstere.

Dagegen empfiehlt sich folgendes Verfahren aufserordentlich, namentlich wenn man mit nicht zu grofsen Quantitäten arbeitet. Es gründet sich auf die Beobachtung, dafs nicht allein die freie salpetrige Säure, sondern auch ihre Aether, dieselbe Reaction auf Amidobenzoësäure ausüben.

Vermischt man eine alkoholische Lösung von Salpeteräther, welche man sich zu diesem Zwecke einfach dadurch

*) Bis hierher hat sich kaum eine Spur Stickgas entwickelt. Setzt man jedoch das Einleiten der salpetrigen Säure fort, so macht sich namentlich beim Erwärmen bald eine Gasentbindung bemerkbar, und in dem Mafse als diese zunimmt, verschwindet der neugebildete Körper wieder und die vorher gelbe Farbe des Alkohols verwandelt sich, in Folge der Bildung neuer Zersetzungsproducte, in ein tiefes Braunroth.

bereitet, dafs man Alkohol in der Kälte mit salpetriger Säure sättigt, mit einer Auflösung von Amidobenzoësäure in Alkohol, so erfolgt in der Kälte kaum eine Veränderung, bei gelindem Erwärmen jedoch, etwa bis auf 30°, ändert sich alsbald die weinrothe Farbe der Mischung in Gelb um, und sogleich scheidet sich die neue Verbindung in grofser Menge, in der Regel in gelben mikroscopischen Nadeln ab, welche man durch Waschen mit Alkohol völlig rein erhält.

Reines salpetrigsaures Aethyloxyd, sowie auch salpetrigsaures Amyloxyd, bewirken durchaus dieselben Erscheinungen.

Zu den folgenden Analysen wurde die Substanz im Wasserbade getrocknet.

I. 0,239 Grm. mit einer Mischung von Kupferoxyd und chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,5192 Grm. C_2O_4 = 59,24 pC. C und 0,0908 Grm. HO = 4,22 pC. H.

II. 0,3905 Grm. mit Kupferoxyd und später im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 0,8445 Grm. C_2O_4 = 58,98 pC. C und 0,1530 Grm. HO = 4,35 pC. H.

III. 0,267 Grm. auf dieselbe Art verbrannt gaben 0,579 Grm. C_2O_4 = 59,14 pC. C und 0,1005 Grm. HO = 4,18 pC. H.

IV. 0,390 Grm. gaben nach Dumas' Methode der Stickstoffbestimmung 44,8 CC. Stickstoff von 0° und 760 mm Druck, welche 0,05629 Grm. wiegen = 14,41 pC.

V. 0,1523 Grm. gaben 17,7 CC. Stickstoff*) von 0° und 760 mm Druck = 0,022241 Grm. = 14,6 pC.

VI. 0,473 Grm. gaben 54,1 CC. Stickstoff von 0° und 760 mm Druck = 0,067971 Grm. = 14,37 pC.

Aus diesen Daten berechnen sich nachstehende Procente:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel
C	59,24	58,98	59,14	—	—	—	59,12
H	4,22	4,35	4,18	—	—	—	4,25
N	—	—	—	14,41	14,60	14,37	14,46.

*) Alle aufserdem zur Berechnung des Stickstoffs nöthigen Elemente sind aus Bunsen's „Gasometrische Methoden" entnommen.

Diese Zahlen führen zu der Formel :

$$C_{28}H_{11}N_3O_8$$

wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt :

	Berechnet		Gefunden
C_{28}	168	58,94	59,12
H_{11}	11	3,86	4,25
N_3	42	14,74	14,46
O_8	64	22,46	—
	285	100,00.	

Diese Zusammensetzung berechtigt zu der Annahme, daſs sich die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure (wie ich vorläufig diese Verbindung genannt habe) nach folgender Gleichung bildet :

$$\underbrace{C_{28}H_{14}N_2O_8}_{\text{Zwei Atome Amidobenzoësäure}} + NO_3 = \underbrace{C_{28}H_{11}N_3O_8}_{\text{Neue Säure,}} + 3\,HO$$

oder bei Anwendung von salpetrigsaurem Aethyloxyd nach der Gleichung :

$$\underbrace{C_{28}H_{14}N_2O_8}_{\text{Zwei At. Amidobenzoësäure}} + \underbrace{C_4H_5O, NO_3}_{\text{Salpeteräther}} = \underbrace{C_{28}H_{11}N_3O_8}_{\text{Neue Säure}} + \underbrace{C_4H_5O, HO}_{\text{Alkohol.}} + 2\,HO.$$

In der That kann man die Operation so leiten, daſs die Menge der erhaltenen neuen Verbindung fast ganz dieser theoretischen Voraussetzung entspricht. In der Regel jedoch treten zugleich noch andere Producte in wechselnder Menge auf, deren Bildung meistens durch einen Ueberschuſs von salpetriger Säure veranlaſst wird und auf welche ich weiter unten zurückkommen werde.

Man erhält die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure entweder in krystallinischen Körnern, oder in kleinen Krystallen von schön orangegelber Farbe, welche unter dem Mikroscop als kleine Prismen erscheinen. Sie ist geruch- und geschmacklos, in Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform beinahe unlöslich, und läſst sich daher aus

diesen Lösungsmitteln nicht wohl umkrystallisiren. Mineralsäuren lösen sie zwar, namentlich in der Wärme, ziemlich leicht auf, aber sie kann daraus nicht unverändert abgeschieden werden. Löst man sie in kalter Kalilauge oder Ammoniakflüssigkeit und versetzt diese Lösungen mit einer Säure, so fällt sie als gelbe gelatinöse Masse unverändert wieder aus.

Sie kann ohne Zersetzung bei 100° getrocknet werden, erst gegen 180° zerlegt sie sich und verpufft in Folge einer raschen Gasentbindung.

Obwohl die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure eine ziemlich schwache Säure ist und mit Leichtigkeit durch Essigsäure aus ihren Lösungen gefällt wird, so neutralisirt sie doch die stärksten Alkalien vollständig und treibt auch die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien aus.

Die Darstellung der Salze der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure ist mit eigenthümlichen Schwierigkeiten verbunden, welche hauptsächlich in der leichten Umsetzungsfähigkeit der Säure ihren Grund haben. Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser und, obwohl trocken von grofser Beständigkeit, so erleiden sie in Lösung zum Theil leicht eine Zersetzung, welche sich durch eine Stickgasentwickelung bemerklich macht. Mit den Erdalkalien und Metalloxyden giebt die Säure schwerlösliche oder ganz unlösliche Niederschläge. Die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure verbindet sich zwar immer mit zwei Atomen Metalloxyd, doch kann sie, wenn man unter einer zweibasischen Säure eine solche versteht, die ein zweiatomiges Radical enthält und fähig ist, zwei Reihen von Salzen (saure und neutrale) zu bilden, nicht als zweibasische Säure aufgefafst werden, da sie keine dieser beiden Bedingungen erfüllt. Sie läfst sich viel eher als eine Doppelsäure betrachten, wie später näher erörtert werden wird.

Diazobenzoë-amidobenzoësaures Kali, $C_{28}H_9Ka_2N_3O_8$. — Man erhält dasselbe durch Auflösen von ein Aequivalent der Säure in der ungefähr 60 bis 90° C. warmen Lösung von genau 1 Aequivalent kohlensaurem Kali, 2 KO, C_2O_4. Beim Erkalten krystallisirt ein Theil des gebildeten Salzes in undeutlichen gelblichweifsen Krystallen aus. Versucht man, auch den Rest durch Concentriren der Mutterlauge zu gewinnen, so tritt in der Regel alsbald eine heftige Gasentwickelung ein, verursacht durch gelöst gewesene Kohlensäure und entweichendes Stickgas. Das Auftreten des letzteren ist von einer Farbenveränderung begleitet, indem die ursprünglich gelbe Farbe der Lösung in tiefes Braunroth übergeht. Dieses ist immer ein sicheres Zeichen, dafs die ursprüngliche Säure resp. Salz eine Zersetzung erfährt. Diese Erscheinung war mir um so auffallender, als ich früher eine ziemliche Beständigkeit des reinen Salzes in wässeriger Lösung beobachtet hatte. Nach mehreren vergeblichen Erklärungsversuchen habe ich mich schliefslich zu der Annahme bequemen müssen, dafs die nach obiger Darstellungsmethode entweichende Kohlensäure zwei Atome des äufserst lose gebundenen Stickstoffs gewissermafsen mit sich reifst und so das Zerfallen der ursprünglichen Säure bewirkt. Diese Ansicht findet eine Stütze in der Beobachtung, dafs bei Anwendung eines sehr grofsen Ueberschusses von kohlensaurem Kali obige Zersetzungserscheinung nicht eintritt, indem hier alle freiwerdende Kohlensäure Gelegenheit findet, sich mit dem überschüssigen kohlensauren Kali zu doppelt-kohlensaurem Salz zu vereinigen. Demnach empfiehlt sich folgendes Verfahren als die sicherste Methode zur Darstellung des Kalisalzes. Man löst eine beliebige Menge der Säure in viel überschüssigem wässerigem kohlensaurem Kali, welches auf ungefähr 80° erwärmt ist. Beim Erkalten scheidet sich sogleich eine Menge aufserordentlich kleiner nadelförmiger

Krystalle von gelblichweifser Farbe ab, welche, wenn sie in der Mutterlauge schwimmen, einen lebhaften Farbenschiller zeigen. Diese werden von der Flüssigkeit getrennt und durch wiederholtes Eindampfen der letzteren auf dem Wasserbade der Rest gewonnen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser reinigt man sie vollständig. So erhalten bildet das Salz warzenförmige gelblichweifse Krystalle, während es, wie vorher bemerkt, aus der alkalischen Lösung in kleinen Nädelchen krystallisirt. Es ist sehr leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali, und unlöslich in starkem Alkohol und Aether. Lufttrocken verliert es, wenn es bis auf 160° erhitzt wird, nichts von seinem Gewichte. In höherer Temperatur verpufft es. Die nachstehenden Analysen bestätigen die angenommene Formel.

I. 0,294 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,496 Grm. C_2O_4 = 46,01 pC. und 0,065 Grm. HO = 2,46 pC.

II. 0,522 Grm. bei 110° getrocknet gaben 46,4 CC. Stickstoff von 0° und 760^{mm} Druck = 0,0583 Grm. = 11,17 pC.

III. 0,698 Grm. gaben 0,9582 Grm. Chlorplatinkalium = 21,89 Ka.

	Berechnet		Gefunden
C_{28}	168	46,54	46,01
H_9	9	2,49	2,46
Ka_2	78	21,61	21,89
N_3	42	11,63	11,17
O_8	64	17,73	—
	361	100,00.	

Diazobenzoë-amidobenzoës. Ammoniumoxyd, $C_{28}H_9(NH_4)_2N_3O_8$, krystallisirt in mikroscopischen Nadeln, welche sich beim Erwärmen der wässerigen Lösung sehr leicht zersetzen. Es ist schwierig, gröfsere Quantitäten desselben darzustellen. Die nachfolgende Verbrennung wurde von einer über Schwefelsäure getrockneten Probe ausgeführt.

0,3195 Grm. gaben 0,6065 Grm. C_2O_4 = 51,77 pC. C und 0,160 Grm. HO = 5,56 pC. H.

	Berechnet		Gefunden
C_{28}	168	52,66	51,77
H_{17}	17	5,33	5,56
N_5	70	21,94	—
O_8	64	20,07	—
	319	100,00.	

Diazobenzoë-amidobenzoësaures Natron zeigt in allen seinen Eigenschaften die gröfste Uebereinstimmung mit dem Kalisalz.

Diazobenzoë-amidobenzoësauren Baryt, $C_{28}H_9Ba_2N_3O_8$, erhält man durch Versetzen des Kalisalzes mit einer Lösung von salpetersaurem Baryt als gelblichweifsen krystallinischen Niederschlag. Um diesen zur Analyse vorzubereiten, wird er tüchtig mit Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Das Salz ist beinahe unlöslich in Wasser, ganz unlöslich in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft es.

I. 0,527 Grm. bei 100° getrocknet und mit chromsaurem Kali verbrannt gaben 0,767 Grm. C_2O_4 = 39,69 pC. C und 0,1125 Grm. HO = 2,37 pC. H.

II. 0,9225 Grm. gaben 0,509 Grm. schwefelsauren Baryt = 32,44 pC. Ba.

	Berechnet		Gefunden
C_{28}	168	40,00	39,69
H_9	9	2,14	2,37
Ba_2	137	32,62	32,44
N_3	42	10,00	—
O_8	64	15,24	—
	420	100,00.	

Diazobenzoë-amidobenzoësaure Magnesia krystallisirt in gelben, oft kuglich gruppirten Nadeln, welche sich leicht in Wasser lösen.

Diazobenzoë-amidobenzoësaures Silber, $C_{28}H_9Ag_2N_3O_8$, wird erhalten, wenn man die neutrale Lösung der Säure in Am-

moniak mit salpetersaurem Silber versetzt, wobei es als grünlichgelbe gelatinöse Masse niederfällt. Es ist durch Auswaschen mit Wasser schwer vollständig von der Mutterlauge zu befreien. Getrocknet und zerrieben ist es ein gelbes, sowohl in Wasser, als auch in Alkohol und Aether ganz unlösliches Pulver. Bei 100° verändert es sich nicht, in hoher Temperatur verpufft es lebhaft, weshalb die Silberbestimmung sich nicht durch Erhitzen des Salzes ausführen läfst. Diefs gelingt aber leicht, wenn man das bei 100° getrocknete Salz in verdünnter Salpetersäure löst und das Silber mit Salzsäure fällt.

0,7735 Grm. gaben 0,443 Grm. AgCl = 43,1 pC. Ag.

Berechnet $C_{28}H_9Ag_2N_3O_8$	Gefunden
Ag = 43,29	43,10.

Ueber einige andere Salze der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure habe ich noch folgende Beobachtungen gemacht.

Das Kalksalz ist ein gelblichweifser krystallinischer Niederschlag, äufserst ähnlich dem Barytsalz.

Mit Quecksilberchlorid giebt die Lösung des Diazobenzoë-amidobenzoësauren Kalis einen gelbgrünen, mit Eisenchlorid einen gelben Niederschlag.

Diazobenzoë-amidobenzoësaures Kupferoxyd bildet nach dem Trocknen ein grünliches, amorphes Pulver. Diazobenzoë-amidobenzoësaures Zink ist gelblich, amorph und unlöslich in Wasser.

Aether der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure. — Ich habe nicht versucht, dieselben direct darzustellen, da das Verhalten der salpetrigen Säure zu den Aethern der Amidobenzoësäure eine sichere und ergiebige Methode ihrer Darstellung darbot. Dafs die auf diese Weise erhaltenen Verbindungen nicht etwa nur isomere Körper, sondern die wirklichen Aether der Säure sind, dafür bürgt ihr gesammtes

chemisches und physikalisches Verhalten, welches in jeder Beziehung dem der freien Säure correspondirt.

Diazobenzoë-amidobenzoës. Aethyloxyd, $C_{28}H_9(C_4H_5)_2N_3O_8$. — Man stellt diese Verbindung am Besten auf die Weise dar, dafs man in eine alkoholische Lösung von Amidobenzoësäure-Aether C_4H_5O, $C_{14}H_4(NH_2)O_3$ (erhalten durch Reduction des Nitrobenzoësäure-Aethers mit Schwefelammonium) einen Strom salpetrige Säure leitet. Alsbald zeigen sich in der Lösung gelbe Krystalle, welche sich rasch vermehren und bald die ganze Flüssigkeit zum Erstarren bringen, vorausgesetzt, dafs man keine zu verdünnte Lösung anwandte. Nach Beendigung der Ausscheidung sammelt man die Krystalle auf einem Filter und befreit sie durch Auswaschen mit kaltem Alkohol vollständig von der Mutterlauge. Löst man sie noch einmal in kochendem Alkohol auf, so erhält man beim Abkühlen des letzteren eine prachtvolle Krystallisation, bestehend aus haarfeinen Nadeln von beinahe goldgelber Farbe. Diese sind unlöslich in Wasser, wogegen sie von kochendem Alkohol und Aether ziemlich leicht aufgenommen werden. Sie schmelzen bei 144° (uncorrigirt), werden aber erst nach tagelangem Verweilen in niedriger Temperatur wieder vollkommen fest. Bei stärkerem Erhitzen werden sie unter Stickgasentwickelung zersetzt.

Gegen verdünnte Säuren scheint sich der Aether als schwache Base zu verhalten, da er, obwohl schwierig, von denselben gelöst, und durch Zusatz von Ammoniak wieder ausgefällt wird. Indessen möchte es schwierig sein, bestimmte Verbindungen zu erhalten, da es kaum möglich ist, die tiefer eingreifende Zersetzung zu verhüten, welche Säuren so leicht darauf ausüben. Zu den nachfolgenden Analysen wurde die Verbindung bei 100° getrocknet.

I. 0,3503 Grm. gaben mit einer Mischung von chromsaurem Blei und Kupferoxyd verbrannt 0,8094 Grm. C_2O_4 = 63,02 pC. C und 0,1787 Grm. HO = 5,67 pC. H.

II. 267 Grm. gaben 27,7 CC. Stickstoff von 0° und 760^{mm} Druck = 0,03481 Grm. = 13,03 pC.

Die Zahlen bestätigen die oben aufgestellte Formel, wie folgende Zusammenstellung ausweist :

	Berechnet		Gefunden
C_{36}	216	63,34	63,02
H_{19}	19	5,57	5,67
N_3	42	12,32	13,03
O_8	64	18,77	—
	341	100,00.	

Die Bildung des Aethers erfolgt nach folgender Gleichung :

$$\underbrace{C_{36}H_{22}N_2O_8}_{\text{Zwei Atome Amidobenzoësäureäther.}} + NO_3 = \underbrace{C_{36}H_{19}N_3O_8}_{\text{Neuer Aether.}} + 3\,HO$$

Diazobenzoë-amidobenzoës. Methyloxyd, $C_{28}H_9(C_2H_3)_2N_3O_8$. — Diese Verbindung bildet sich ganz auf dieselbe Weise wie die vorhergehende aus amidobenzoësaurem Methyloxyd (C_2H_3O, $C_{14}H_4(NH_2)O_8$), obwohl ihre Darstellung etwas schwieriger ist. Am besten erhält man dieselbe, wenn man das amidobenzoësaure Methyloxyd in ätherischer Lösung mit salpetriger Säure zersetzt. Sie scheidet sich nach Beendigung der Reaction in krystallinischen Kugeln aus, welche in warmem Alkohol ziemlich leicht löslich sind und sich beim Erkalten desselben entweder in derselben Form, oder in stumpfen lanzettförmigen Krystallen von gelber Farbe wieder absetzen.

In Wasser ist der Aether unlöslich; er schmilzt bei 160° (uncorrigirt) und zeigt beim Erstarren dieselbe Eigenthümlichkeit, wie die vorhergehende Verbindung, welcher er auch in den meisten übrigen Eigenschaften gleicht.

Die Analyse desselben ergab nachfolgende Resultate :

0,206 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,467 Grm. C_2O_4 = 61,82 pC. C und 0,0923 Grm. HO = 4,98 pC. H.

	Berechnet		Gefunden
C_{32}	192	61,34	61,82
H_{15}	15	4,80	4,98
N_3	42	13,41	—
O_8	64	20,45	—
	313	100,00.	

Zersetzungsproducte der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure.

Einwirkung der Haloïdsäuren auf dieselbe. — Uebergiefst man die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure mit starker Salzsäure, so bemerkt man bei gewöhnlicher Temperatur kaum eine Einwirkung. Erwärmt man jedoch gelinde, so zeigt sich, noch ehe die Temperatur 100° erreicht, eine Reaction, welche sich zunächst durch ein Aufschäumen der Masse, bedingt durch eine Entbindung von Stickgas, bemerklich macht. Zu gleicher Zeit verschwindet die ursprüngliche Säure und an deren Stelle tritt ein röthlich gefärbter, krystallinischer Körper. Die Zersetzung ist beendet, sobald die Gasentwickelung aufhört. Läfst man jetzt erkalten, so krystallisirt der röthliche Körper fast vollständig aus. Man trennt denselben durch Filtration von der Mutterlauge, aus welcher man dann beim Eindampfen noch einen zweiten Körper in weifsen Krystallen erhält. Den ersteren reinigt man, indem man ihn in viel heifsem Wasser löst und mit etwas Thierkohle entfärbt. Beim Erkalten der wässerigen Lösung erhält man eine reichliche Krystallisation zarter weifser Nadeln, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren vollständig rein sind. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich, und so leicht flüchtig, dafs sie nicht ohne

Verlust im Wasserbade getrocknet werden können. Diese Substanz ist eine wohlcharakterisirte Säure. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure lieferte sie bei der Analyse nachstehende Resultate :

I. 0,3605 Grm. gaben 0,711 Grm. C_2O_4 = 53,79 pC. C und 0,108 Grm. HO = 3,33 pC. H.

II. 0,246 Grm. gaben 0,488 Grm. C_2O_4 = 54,1 pC. C und 0,0775 Grm. HO = 3,5 pC. H.

III. 0,4825 Grm. gaben mit Aetzkalk geglüht 0,4448 Grm. AgCl = 22,8 pC. Cl.

Hieraus berechnet sich die Formel der Chlorbenzoësäure: $C_{14}H_5ClO_4$.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_{14}	84	53,67	53,79	54,10	—
H_5	5	3,19	3,33	3,50	—
Cl	35,5	22,69	—	—	22,80
O_4	32	20,45	—	—	—
	156,5	100,00.			

Bekanntlich zeigten Limpricht und Uslar, dafs die durch Zersetzung des Chlorbenzoylchlorürs mit Wasser entstehende Chlorbenzoësäure nicht identisch mit der gleich zusammengesetzten Verbindung ist, welche sich aus Salicylsäure vermittelst Destillation derselben mit Phosphorsuperchlorid und Behandlung des Destillats mit Wasser erzeugt. Die letztere von Chiozza entdeckte Säure wurde in einer neueren Untersuchung von Kolbe und Lautemann*) als eine eigenthümliche Säure unterschieden und Chlorsalylsäure genannt. Krystallform und der bei 152° (uncorrigirt) gefundene Schmelzpunkt der nach meiner Methode dargestellten Verbindung bestimmen mich, dieselbe als identisch mit

*) Diese Annalen CXV, 183.

der von **Limpricht** und **Uslar** dargestellten Chlorbenzoësäure zu erklären.

Ich habe oben noch eines zweiten Zersetzungsproductes gedacht, welches sich in der salzsauren Flüssigkeit gelöst findet, aus welcher die Chlorbenzoësäure auskrystallisirt war. Man erhält dasselbe vollkommen rein, wenn man die Salzsäure verdampft, den Rückstand in Alkohol löst, mit Aether fällt und den Niederschlag einigemale umkrystallisirt. Die so erhaltene Substanz stimmt in ihrer Krystallform, ihrem süfssäuerlichen Geschmack und ihrer Fähigkeit, mit Platinchlorid eine schön krystallisirte Verbindung einzugehen, mit der Chlorwasserstoff-Amidobenzoësäure überein, welche Annahme noch durch eine Chlorbestimmung der im Wasserbade getrockneten Verbindung unterstützt wird.

0,496 Grm. gaben 0,396 Grm. AgCl = 19,8 pC. Cl.

Berechnet $C_{14}H_7NO_4$, HCl	Gefunden *)
Cl 20,5	19,8.

Versucht man den Bildungsprocefs der beiden eben beschriebenen Producte durch eine Gleichung zu veranschaulichen, so nimmt dieselbe, wenn man nur die empirische Zusammensetzung der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure berücksichtigt, folgende einfache Form an:

$$\underbrace{C_{28}H_{11}N_3O_8}_{\text{Diazobenzoë-Amido-benzoësäure}} + 2\,HCl = \underbrace{C_{14}H_5ClO_4}_{\text{Chlorbenzoë-säure}} + \underbrace{C_{14}H_7NO_4,\,HCl}_{\text{Chlorwasserstoff-Amidobenzoësäure.}} + N_2$$

In der That entsprechen auch die Mengenverhältnisse der entstehenden Zersetzungsproducte einigermafsen dieser Gleichung, wie nachfolgende Bestimmung des freiwerdenden

*) Ich habe mehrfach Gelegenheit nehmen müssen, diese Verbindung zu analysiren. Der häufig zu niedrig gefundene Chlorgehalt scheint anzudeuten, dafs dieselbe leicht eine geringe Menge Salzsäure beim Umkrystallisiren verliert.

Stickstoffs ergiebt. Die Substanz wurde in einem langhalsigen Kochkölbchen, nachdem daraus durch einen Kohlensäurestrom alle Luft verdrängt war, mit einer hinreichenden Menge Salzsäure übergossen. Die beim Kochen entweichenden Gase wurden dann durch ein ebenfalls mit Kohlensäure gefülltes Gasleitungsrohr in einer calibrirten Röhre über Kalilauge aufgefangen. Nachdem in diese auch die im Entwickelungskölbchen nach Beendigung der Reaction verbleibenden Gase durch einen frischen Strom Kohlensäure getrieben waren, erwies sich der nach der Absorption der Kohlensäure verbleibende Rückstand als reiner Stickstoff.

1,06 Grm. bei 100° getrocknet gaben mit Salzsäure zersetzt 75 CC. Stickgas von 0° und 760^{mm} Druck = 8,9 pC.

Nach obiger Zersetzungsgleichung sollten 9,9 pC. erhalten werden.

Obige Thatsachen gewähren der Annahme eine kräftige Stütze, dafs Amidobenzoësäure in der neuen Säure als solche enthalten sei. Zieht man die Formel derselben von der der ursprünglichen Verbindung ab, so bleibt ein Rest von der Gestalt $C_{14}H_4N_2O_4$.

$$\begin{array}{r} C_{28}H_{11}N_3O_8 \\ C_{14}H_7\,N\,O_4 \\ \hline C_{14}H_4\,N_2O_4. \end{array}$$

Dieser Rest läfst sich als Benzoësäure betrachten, in welcher zwei Atome Wasserstoff durch zwei Atome Stickstoff vertreten sind; die ursprüngliche Verbindung aber würde sich als eine Doppelsäure von Diazobenzoësäure und Amidobenzoësäure herausstellen und ihr demgemäfs folgende Formel zukommen:

$$\begin{array}{l} HO.\,\{C_{14}(H_3N_2)O_3 \\ HO.\,\{C_{14}[H_4(NH_2)]O_3 \end{array}\}$$

Wirklich bin ich geneigt, dieser Betrachtungsweise einigen Werth beizulegen, da sie nicht allein die eben besprochene Zersetzung mit Salzsäure ungezwungen erklärt, sondern

auch den Bildungsprocefs der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure mit dem derjenigen Körper in einige Uebereinstimmung bringt, welche im ersten Theile dieser Untersuchung beschrieben wurden. Ich zeigte daselbst, dafs das Diazodinitrophenol sich einfach durch den Austausch von drei Atomen Wasserstoff gegen ein Atom Stickstoff aus Pikraminsäure erzeugt. Auch hier erstreckt sich die Einwirkung der salpetrigen Säure zunächst auf ein Atom Amidobenzoësäure, welche dabei drei Atome Wasserstoff gegen ein Atom Stickstoff austauscht. An die so erzeugte Diazobenzoësäure lagert sich dann ein unverändertes Atom Amidobenzoësäure an, und indem sich zu gleicher Zeit die Basicität beider Verbindungen addirt, resultirt die neue Doppelsäure. Dieselbe zeigt jedoch nur eine geringe Beständigkeit, namentlich giebt der eine Bestandtheil, die Atomgruppe $C_{14}H_4N_2O_4$, mit grofser Leichtigkeit seine beiden Atome Stickstoff ab, was sofort ein vollständiges Zerfallen des äufserst lockeren Baues der Verbindung weiter zur Folge hat. Eben diese beiden einatomigen Stickstoffelemente, sind es worauf die Einwirkung der Salzsäure sich zunächst erstreckt. Sie entweichen als Gas, während ihre Stelle von den Bestandtheilen eines Atoms Salzsäure ausgefüllt wird. Folgerecht müfste zunächst eine Verbindung von der Formel

$$\begin{matrix} HO. \\ HO. \end{matrix}\left\{\begin{matrix} C_{14}(H_4Cl)O_3 \\ C_{14}[H_4(NH_2)]O_3 \end{matrix}\right\}$$

entstehen, allein diese scheint keinen Bestand zu haben, sondern zerfällt im Momente ihrer Bildung in die beiden Glieder $C_{14}(H_5Cl)O_4$ (Chlorbenzoësäure) und $C_{14}[H_5(NH_2)]O_4$ (Amidobenzoësäure), welche letztere noch mit einem Atom Salzsäure in weitere Verbindung tritt.

Hieraus erhellt zugleich, dafs der Begriff „Atomigkeit" von sehr relativer Bedeutung ist. Die salpetrige Säure, indem sie auf Amidobenzoësäure einwirkt, überläfst dieser ihr

Atom Stickstoff für drei Atome Wasserstoff. Bei der Einwirkung der Salzsäure auf die Atomgruppe $C_{14}H_4N_2O_4$ jedoch werden beide Atome Stickstoff, sowohl der eben für drei Atome Wasserstoff eingetretene, als auch der ursprünglich als Amid in der Amidobenzoësäure vorhandene, durch den Einflufs der salpetrigen Säure aber in andere Verbindungsweise gebrachte Stickstoff durch ein Atom Chlor und ein Atom Wasserstoff vertreten, woraus unzweideutig hervorgeht, dafs der Stickstoff in jener Verbindung als zweiatomiges Element fungirt.

Obschon hiernach die verschiedene Atomigkeit des Stickstoffs kaum noch bezweifelt werden kann, so habe ich doch bezüglich der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure noch einige weitere Stützen für diese Annahme gewinnen wollen. Zugleich wünschte ich neues Material zu sammeln, um den Werth einer Ansicht abschätzen zu können, welche ich früher*) einmal über die Constitution der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure vermuthungsweise ausgesprochen habe. Bekanntlich hat Hofmann**) alle Körper organischer Natur, welche Stickstoff, und zwar nicht in der Form von NO_5, NO_4 u. s. w. enthalten, durchweg von den Typen NH_3 und $HO.NH_4O$ beziehungsweise deren Multipla abgeleitet. Wendet man diese Methode der Formulirung auf die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure an, so stellt sich dieselbe am einfachsten als ein saures Diammoniumoxydhydrat von folgender Formel heraus:

$$\overset{\text{VIII}}{2\,HO\,.\,[(C_{14}H_4O_2)''_2HN''']N_2O_2}.$$

So wenig nun auch diese Auffassungsweise mit dem vorher beschriebenen Verhalten der Salzsäure zn der in Rede stehenden Verbindung in Einklang zu bringen ist, so er-

*) Compt. rend. XXXXIX, 77.

**) On Ammonia and its Derivatives.

scheint doch ihr Bildungsprocefs, wenn man die Amidobenzoësäure als

$$\overset{IV}{HO.[(C_{14}H_4O_2)''H_2]NO}$$

betrachtet, als ein höchst einfacher. Es würden in zwei Atomen der letzteren drei Atome Wasserstoff durch ein Atom des dreiatomigen Stickstoffs vertreten, und dieser gewissermafsen als Band dienen, die beiden verbleibenden Atomgruppen der Amidosäure aneinander zu ketten. — Folgende Versuche erweisen jedoch die Unzulässigkeit dieser Vorstellungsweise.

Erhitzt man die trockene Diazobenzoë-Amidobenzoësäure in einem ähnlichen Apparate, wie Seite 16 beschrieben ist, nachdem derselbe ganz mit Kohlensäure gefüllt ist, so bemerkt man, wenn die Temperatur 180 bis 190° erreicht hat, plötzlich eine heftige Reaction, welche bei Anwendung von etwas viel Substanz einer kleinen Explosion gleicht. In demselben Momente entweichen Ströme von Gas, welche sich in dem Mefsrohre sammeln; der Hals des Gefäfses, welches die Substanz enthält, füllt sich mit einem Sublimat weifser Krystalle an und auf dem Boden desselben bleibt eine geschmolzene Substanz zurück. Das Gas erwies sich als reiner Stickstoff, die weifsen Krystalle wurden durch ihren süfsen Geschmack wie auch durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure *), welche damit wieder die ursprüngliche Verbindung erzeugte, als reine Amidobenzoësäure erkannt. Die auf dem Boden des Gefäfses bleibende geschmolzene Substanz hat den

*) Das Verhalten der alkoholischen Lösung von Amidobenzoësäure gegen salpetrige Säure bietet ein einfaches Mittel, letztere nachzuweisen. Selbst Spuren der salpetrigen Säure, welche sich in einer alkoholischen oder ätherischen Flüssigkeit befinden, lassen sich leicht durch Bildung der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure entdecken.

Character einer Säure, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Ich habe sie bis jetzt nicht analysirt, ihre Bildungsweise läfst jedoch kaum Zweifel darüber, dafs sie nach der Formel $C_{14}H_4O_4$ zusammengesetzt ist, wonach sie als die Acrylsäure der Benzoëgruppe angesehen werden müfste. Die besprochene Reaction würde sich demgemäfs nach folgender Gleichung vollenden :

$$\underbrace{C_{28}H_{11}N_3O_8}_{\text{Diazobenzoë-Amidobenzoësäure}} = \underbrace{C_{14}H_7NO_4}_{\text{Amidobenzoë-säure}} + \underbrace{C_{14}H_4O_4}_{\text{Benzacryl-säure}} + N_2.$$

Ich habe nach der beschriebenen Methode, indem ich schliefslich den nach Beendigung der Reaction im Gefäfs verbleibenden Stickstoff durch einen Strom von Kohlensäure ins Mefsrohr trieb, die Quantität des ersteren bestimmt.

0,447 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 33,9 CC. Stickstoff von 0° und 760^{mm} Druck = 0,042598 Grm. = 9,53 pC. Obige Theorie verlangt 9,88 pC.

Dieser Versuch zeigt, dafs dieselbe Menge (also $^2/_3$ des Gesammtstickstoffgehaltes), welche Salzsäure aus der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure austreibt, auch durch einfaches Erhitzen entlassen wird.

Ein durchaus verschiedenes Resultat erhält man, wenn man den Stickstoff durch Glühen mit Natronkalk zu bestimmen sucht. Hier wird factisch nur der in der Form von Amid in der Doppelsäure enthaltene Stickstoff in Ammoniak umgewandelt, die beiden anderen Stickstoffatome dagegen entweichen als Gas.

0,4785 Grm. gaben 0,3475 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 4,6 pC. Stickstoff.

Der als Amid in der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure enthaltene Stickstoff beträgt 4,9 pC.

Es sind demnach den Verbindungen, welche den Stickstoff in Form von NO_4, NO_5 u. s. w. enthalten und defshalb

nach der Methode von Will und Varrentrapp mit brauchbaren Resultaten nicht analysirt werden können, noch die von mir entdeckten Diazoverbindungen anzureihen, insofern ihr Stickstoff durch Glühen mit Natronkalk nur zum Theil in Ammoniak übergeht. Die Stickstoffbestimmung der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure, nach dieser Methode ausgeführt, ergiebt nur $^1/_3$ des Gesammtstickstoffgehaltes; wiederum erhält man daraus, wie vorhin bemerkt, durch Erhitzen für sich oder durch Kochen mit Salzsäure $^2/_3$ desselben, nach Dumas' oder Bunsen's Methode dagegen den ganzen Gehalt.

Wenn schon das Verhalten der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure gegen Salzsäure nicht wohl mit der Annahme in Einklang zu bringen ist, dafs sie ein Diammoniumoxydhydrat sei, so halte ich die Unzulässigkeit derselben dadurch für völlig erwiesen, dafs daraus bei der Stickstoffbestimmung nach Will und Varrentrapp's Methode nur *ein* Atom Stickstoff als Ammoniak gewonnen wird, während doch die Formel

$$2\,HO\,.\,[(C_{14}H_4O_2)''_2HN'']N_2O_2$$

mit gebieterischer Nothwendigkeit verlangt, dafs wenigstens zwei Atome Stickstoff in Ammoniak übergehen.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Diazobenzoë-Amidobenzoësäure. — Beim Erwärmen der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure mit wässeriger Jodwasserstoffsäure beobachtet man genau dieselben Erscheinungen, welche bei Einwirkung der Salzsäure eintreten. Nach Beendigung der Reaction haben sich zwei neue Körper gebildet, von denen der eine als röthlich gefärbte krystallinische Masse sich abscheidet, während der andere von der sauren Mutterlauge in Lösung behalten wird. Wenn man den ersteren in sehr verdünntem Alkohol löst und mit etwas Thierkohle digerirt, so erhält man beim Erkalten der filtrirten Lösung eine reichliche Ausscheidung weifser, oder in der Regel etwas röth-

lich gefärbter Krystalle, welche durch eine nochmalige Krystallisation vollkommen rein erhalten werden.

Sie bestehen aus äufserst zarten Blättchen, welche sich ungemein leicht in Alkohol und Aether lösen, in Wasser aber sehr schwer löslich sind. *)

Zur Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure getrocknet.

0,5378 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,6728 Grm. C_2O_4 = 34,12 pC. C und 0,1045 Grm. HO = 2,16 pC. H.

Diese Zahlen führen, wie zu erwarten stand, zur Formel der Jodbenzoësäure: $C_{14}H_5JO_4$, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	84	33,87	34,12
H_5	5	2,02	2,16
J	127	51,21	—
O_4	32	12,90	—
	248	100,00.	

Die oben erwähnte saure Mutterlauge enthält, wie ebenfalls vorauszusehen war, Jodwasserstoff-Amidobenzoësäure. Reinigt man diese auf dieselbe Art, wie früher bei der Salzsäure-Amidobenzoësäure angegeben ist, so erhält man sie als weifse, leicht in Wasser, schwerer in Alkohol, in Aether aber unlösliche Nadeln von süfssäuerlichem Geschmack. Dieselben gaben nach dem Trocknen im Wasserbade folgende Jodprocente:

*) Ich gebe von diesem und manchen anderen Zersetzungsproducten der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure keine genauere Beschreibung. Eine solche würde die Abhandlung über Gebühr ausdehnen. Da es mir hier nur darauf ankommt, das Verhalten der in Rede stehenden Verbindung gegen verschiedene Reagentien zu characterisiren, behalte ich mir die detaillirte Beschreibung der auftretenden Producte für eine spätere Mittheilung vor.

0,4785 Grm. gaben 0,421 Grm. AgJ = 47,54 pC J.

Berechnet $C_{14}H_7NO_4$, HJ	Gefunden
J 47,92	47,54.

Die Bildung beider beschriebenen Producte vollendet sich natürlich ganz in derselben Weise wie die der Chlorbenzoësäure und Amidobenzoësäure vermittelst Salzsäure.

$$2\,HO\cdot\left\{\begin{matrix}C_{14}(H_3N_2)O_2\\C_{14}[H_4(NH_2)]O_2\end{matrix}\right\}+2\,HJ=$$

$$HO\cdot C_{14}(H_4J)O_2+HO\cdot C_{14}[H_4(NH_2)]O_2,\,HJ+N_2.$$

Die beschriebene Bildungsweise der Chlorbenzoësäure und Jodbenzoësäure beruht, wie nicht unbemerkt geblieben sein wird, auf einem neuen Substitutionsprocefs von höchst eigenthümlicher Art. Das Eigenthümliche desselben besteht darin, dafs zwei Atome Stickstoff durch die Elemente von einem Atom Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure ersetzt werden. Voraussichtlich lassen sich gleiche Erfolge auch durch andere Wasserstoffsäuren erzielen und auf diese Weise manche interessante neue Verbindungen gewinnen. — Wie das Jod so ist auch das Cyan in freiem Zustande ohne Reaction auf Benzoësäure, und es ist demnach unmöglich, Cyanbenzoësäure wie auch die Fluorbenzoësäure durch directe Einwirkung der Elemente auf Benzoësäure zu erzielen. Dagegen zweifele ich nicht daran, dafs sich diese Verbindungen erzeugen lassen werden, wenn man die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure dem Einflufs von Fluor- und Cyanwasserstoffsäure unterwirft. Wirklich habe ich gefunden, dafs nicht allein diese Körper, sondern sogar die analog zusammengesetzten Aether, wie Jod- und Bromäthyl, die Doppelsäure unter Entbindung von Stickstoff zersetzen. Ich habe keine Zeit gewinnen können, um die entstehenden Producte jetzt schon einem genaueren Studium zu unterwerfen.

Einwirkung von Chlor, Brom und Jod auf Diazobenzoë-Amidobenzoësäure. — Chlor, Brom und Jod wirken sämmtlich

auf die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure ein. Der Grad der Raschheit, mit welcher dieses stattfindet und das Auftreten bestimmter Producte ist übrigens nicht allein durch die Natur des Elementes bedingt, sondern hängt wesentlich auch davon ab, ob man letzteres in wasserfreiem Zustande, oder bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol anwendet.

Die Doppelsäure mit wasserfreiem Brom übergossen erleidet sofort eine explosionsartige Zersetzung, wobei Ströme von Stickgas und Bromwasserstoffsäure entweichen, während sich der Rückstand in ein braunes, leicht schmelzbares Harz umwandelt. Dieses ist beinahe unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und alkalischen Flüssigkeiten. Säuren fällen es aus letzteren wieder unverändert aus. Offenbar ist dasselbe ein Gemenge verschiedener bromhaltiger Säuren, allein es ist kaum möglich, durch Krystallisation daraus eine der Verbindungen zu isoliren. Unterwirft man es in einer Retorte der trockenen Destillation, so sublimirt ein bromhaltiges Derivat der Benzoësäure, während der Rückstand unter Abgabe von Bromwasserstoffsäuredämpfen verkohlt.

Vertheilt man die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure in Wasser und setzt sie so der Einwirkung von Brom aus, so wird sie ebenfalls verändert, aber wie hier die Reaction viel ruhiger verläuft, so unterscheiden sich auch die gebildeten Producte sehr wesentlich von denen, welche bei Anwendung von wasserfreiem Brom erhalten werden. Denn obwohl auch hier das oben erwähnte Harz in einiger Quantität auftritt, so bilden sich doch vorzugsweise krystallisirbare Säuren, deren Trennung übrigens auch mit Schwierigkeiten verbunden ist. Nur mit grofser Mühe gelingt es, die zahlreichen einzelnen Glieder des Säuregemisches vollkommen rein zur Analyse zu gewinnen.

Vergegenwärtigt man sich, dafs in dem Verhalten des Broms zu Wasser das Auftreten von Bromwasserstoffsäure

und Sauerstoff ermöglicht ist und nimmt als einfachsten Fall an, dafs diese beiden im Verein mit überschüssigem Brom nur auf das erste Glied der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure, auf die Atomgruppe $C_{14}H_4N_2O_4$ einwirken, so überzeugt man sich leicht, dafs die Möglichkeit der Bildung wenigstens zweier Säurereihen vorliegt :

Brombenzoësäuren	Bromoxybenzoësäuren
$C_{14}H_5BrO_4$	$C_{14}H_5BrO_6$
$C_{14}H_4Br_2O_4$	$C_{14}H_4Br_2O_6$
$C_{14}H_3Br_3O_4$	$C_{14}H_3Br_3O_6$.

Zieht man ferner noch in Betracht, dafs auch der zweite Bestandtheil der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure ($C_{14}H_7NO_4$) durch das Brom eine Veränderung erleidet, so wird die Anzahl der bei dieser Reaction möglichen Verbindungen noch vergrößert. Ich habe mich bemüht, einige derselben durch Krystallisation des Säuregemenges aus heifsem Wasser und Alkohol mit Berücksichtigung der verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse zu isoliren.

Brombenzoësäure, $C_{14}(H_5Br)O_4$. — Sie krystallisirt in schönen langen perlmutterglänzenden Blättchen, welche schwer löslich in heifsem Wasser sind, von Alkohol und Aether aber leicht aufgenommen werden. *)

Bei der Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz wurden nachstehende Zahlen erhalten :

0,4425 Grm. gaben 0,671 Grm. C_2O_4 = 41,36 pC. C und 0,1105 Grm. HO = 2,78 pC. H.

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	84	41,79	41,36
H_5	5	2,49	2,78
Br	80	39,80	—
O_4	32	15,92	—
	201	100,00.	

*) Die so dargestellte Brombenzoësäure scheint nicht identisch mit derjenigen zu sein, welche durch Einwirkung von Bromwasser-

Tribrombenzoësäure, $C_{14}H_3Br_3O_4$. — Man erhält sie in nadelförmigen oder kleinen prismatischen Krystallen, welche sich in ihren Löslichkeitsverhältnissen nur wenig von voriger Verbindung unterscheiden. Sie sind ohne Zersetzung flüchtig.

0,4515 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,397 Grm. C_2O_4 = 23,98 pC. C und 0,0375 Grm. HO = 0,92 pC. H.

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	84	23,41	23,98
H_3	3	0,83	0,92
Br_3	240	66,85	—
O_4	32	8,91	—
	359	100,00.	

Aehnlich wie Brom verhält sich auch Chlor gegen Diazobenzoë-Amidobenzoësäure. Es zersetzt dieselbe unter Entbindung von Stickgas und Bildung chlorhaltiger Derivate der Benzoësäure.

Die Einwirkung von Jod auf Diazobenzoë-Amidobenzoësäure ist weniger energisch als die des Broms, namentlich wirken die trockenen Joddämpfe nicht auf sie ein. Dagegen wird sie ziemlich leicht verändert, wenn man sie in siedendem Wasser suspendirt, worin zugleich Jod enthalten ist. Unter Entbindung von Stickgas bewirken die Dämpfe des Jods alsbald eine Umwandlung der ursprünglichen Verbindung, welche dabei in einen in Wasser fast unlöslichen krystallinischen Körper von brauner Farbe und in eine zweite in Wasser lösliche Substanz übergeht. Der erstere läfst sich durch Behandeln seiner Lösung in sehr verdünntem Alkohol mit Thierkohle und durch nachheriges Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether rein gewinnen. Dieser Körper ist, wie

---

stoffsäure auf Diazobenzoë-Amidobenzoësäure erhalten werden kann. Vielleicht besteht zwischen denselben dasselbe Verhältnifs, wie zwischen der Salylsäure und Benzoësäure.

zu erwarten steht, eine entschiedene Säure. Man erhält sie gewöhnlich in langen schmalen, beinahe farblosen Blättchen, welche bei gelindem Erwärmen sublimiren, bei raschem Erhitzen sich aber unter Abgabe von Joddämpfen zersetzen. Eine von der Säure ausgeführte Verbrennung gab nachstehende Zahlen.

0,6645 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,766 Grm. C_2O_4 = 31,44 pC. C und 0,1074 Grm. HO = 1,80 pC. H.

Diese Zahlen führen zur Formel der *Jodoxybenzoësäure*, $C_{14}H_5JO_6$.

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	84	31,82	31,44
H_5	5	1,89	1,80
J	127	48,11	—
O_6	48	18,18	—
	264	100,00.	

Das vorhin erwähnte zweite, im Wasser gelöst gebliebene Product erhält man, wenn man das Wasser verdampft und den Rückstand durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser reinigt. Es ist nichts anderes als Jodwasserstoff-Amidobenzoësäure.

Folgende einfache Gleichung *) versinnlicht die Bildung der beiden eben beschriebenen Producte :

$$\underbrace{C_{28}H_{11}N_3O_8}_{\text{Doppelsäure}} + J_2 + H_2O_2 = \underbrace{C_{14}H_5JO_6}_{\text{Jodoxybenzoë-säure}} + \underbrace{C_{14}H_7NO_4, HJ}_{\text{Jodwasserstoff-Amidobenzoësäure.}} + N_2$$

*) Wenn man auf die in Alkohol vertheilte Diazobenzoë-Amidobenzoësäure Jod einwirken läfst, so zersetzt sie sich in ganz anderer Weise. Ebenso bewirkt alkoholisches Brom eine von der oben besprochenen verschiedene Umsetzung.

Einwirkung der Salpetersäure auf Diazobenzoë-Amidobenzoësäure. — Durch rauchende Salpetersäure wird die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure unter Feuererscheinung zerstört. Wird sie mit gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure gelinde erwärmt, so löst sich anfangs alles zu einer röthlichen Flüssigkeit auf, bei weiterem Erhitzen jedoch tritt alsbald eine stürmische Reaction ein, welche sich durch ein rasches Steigen der Flüssigkeit und eine reichliche Entbindung rother Dämpfe bemerklich macht. Wenn man nach Beendigung dieser heftigen Reaction die überschüssige Salpetersäure auf dem Wasserbade verdampft, so bleibt ein stark saurer syrupartiger Rückstand, welcher häufig mit Krystallen imprägnirt ist und von allen Lösungsmitteln leicht aufgenommen wird. Der Hauptsache nach besteht derselbe aus einer krystallisirbaren neuen Säure, welche man folgendermafsen rein gewinnt. Man löst den sauren Rückstand in Wasser auf und versetzt die Lösung mit einem Ueberschufs von Barytwasser, durch welches sogleich eine harzartige Materie als amorpher rother Niederschlag ausgefällt wird. Die davon abfiltrirte Lösung wird durch einen Strom Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit, wiederum filtrirt und das Filtrat bis zum Erscheinen einer Krystallhaut auf dem Wasserbade eingedampft. Beim Erkalten krystallisirt ein Theil des vorhandenen Barytsalzes in dicken gelben Nadeln aus. Man gewinnt die ganze Quantität, wenn man die Mutterlauge aufs Neue eindampft und krystallisiren läfst. Nachdem das so gewonnene Salz durch ferneres Umkrystallisiren völlig gereinigt worden ist, versetzt man die wässerige Lösung desselben mit einer zur Fällung des Baryts gerade hinreichenden Menge Schwefelsäure. Aus dem auf dem Wasserbade eingedampften Filtrat krystallisirt dann die neue Säure in rhombischen Prismen von gelber Farbe, welche man durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether vollständig reinigt.

Bei der Analyse der bei 100° getrockneten Substanz wurden nachstehende Zahlen erhalten.

I. 0,4995 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,558 Grm. C_2O_4 = 30,47 pC. C und 0,061 Grm. HO = 1,36 pC. H.

II. 0,3129 Grm. gaben 37,5 CC. N von 0° und 760^{mm} Druck = 0,04712 Grm. = 15,06 pC.

Die Zahlen führen zu der Formel

$$C_{14}H_3N_3O_{18}.$$

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	84	30,77	30,47
H_3	3	1,10	1,36
N_3	42	15,38	15,06
O_{18}	144	52,75	—
	273	100,00.	

Ich nehme an, dafs sämmtlicher Stickstoff in der Form von NO_4 in dieser Verbindung enthalten ist, und gebe ihr vorläufig den Namen Trinitrooxybenzylensäure. Ihre Zusammensetzung kann mit Rücksicht darauf, dafs sie zweibasisch ist, durch nachstehende Formel ausgedrückt werden :

$$C_{14}H_3N_3O_{18} = 2\ HO.C_{14}H(NO_4)_3O_4.$$

Sie krystallisirt wie oben erwähnt in wohlausgebildeten rhombischen Prismen, welche sowohl in Wasser als auch in Alkohol und Aether ungemein leicht löslich sind. Obwohl diese Lösungen eine intensiv gelbe Farbe besitzen und ebenso wie die Pikrinsäure die thierische Membran gelb färben, so ist doch die Säure in trockenem Zustande beinahe weifs. Sie hat einen intensiv bitteren Geschmack. Beim Erwärmen schmilzt sie und verpufft endlich bei gesteigerter Temperatur mit Heftigkeit. Von Schwefelammonium wird sie unter Abscheidung von Schwefel zu einer neuen Verbindung reducirt. Sie verbindet sich mit Basen zu wohl characterisirten Salzen, welche fast alle in Wasser löslich und theilweise sehr schön krystallisirt sind. Ich habe nur einige davon etwas genauer untersucht.

Trinitrooxybenzylensaurer Baryt, 2 BaO, $C_{14}H(NO_4)_3O_4$. — Seine Darstellung wurde oben beschrieben.

Er ist ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, eine kochend gesättigte Lösung setzt jedoch beim Erkalten nur wenig Krystalle ab, indem die Löslichkeitsdifferenz in heifsem und kaltem Wasser eine sehr geringe ist. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung erhält man ihn in dicken, nadelförmigen, in der Regel strahlenförmig gruppirten Krystallen von hochgelber Farbe. Diese sind in Alkohol und Aether so gut wie unlöslich und äufserst explosiv. Sie enthalten Krystallwasser, welches zum Theil schon beim Trocknen über Schwefelsäure abgegeben wird.

I. 0,687 Grm. bei 140° getrocknet gaben 0,386 Grm. schwefelsauren Baryt = 33,04 pC. Ba.

II. 0,412 Grm. bei derselben Temperatur getrocknet gaben 0,2325 Grm. schwefelsauren Baryt = 33,18 pC. Ba.

	Gefunden	
Berechnet $C_{14}HBa_2(NO_4)_3O_6$	I.	II.
Ba 33,58	33,04	33,18.

Das zwischen Fliefspapier getrocknete Salz enthält 6 Atome Krystallwasser. Denn

0,4725 Grm. desselben verloren bis auf 160° erhitzt 0,057 Grm. HO = 12,16 pC.

Berechnet $C_{14}HBa_2(NO_4)_3O_6 + 6$ HO	Gefunden
6 HO 11,70	12,16.

Das *Ammoniaksalz*, durch Sättigen der Säure mit wässerigem Ammoniak dargestellt, bildet gelbe säulenförmige Krystalle, welche ziemlich leicht löslich in Wasser, aber schwer löslich in Alkohol sind und sich mit dem pikrinsauren Ammoniak in vieler Beziehung vergleichen lassen.

0,2425 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,317 Grm. NH_4Cl, $PtCl_2$ = 10,54 pC. NH_4.

Diese Zahl pafst zu der Formel :

$$C_{14}H(NH_4)_2(NO_4)_3O_6 + 4\ HO.$$

	Berechnet	Gefunden
NH_4	10,49	10,54.

Das *Silbersalz*, $C_{14}HAg_2(NO_4)_3O_6$, bildet gelbe kugelige Krystalle von unbestimmbarer Form, welche sich ziemlich leicht in Wasser lösen.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf Diazobenzoë-Amidobenzoësäure. — Die Producte, welche man erhält, wenn man die Doppelsäure dem zersetzenden Einflusse der salpetrigen Säure unterwirft, sind absolut verschieden, je nachdem man die Reaction bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol vornimmt.

Einwirkung der salpetrigen Säure bei Gegenwart von Wasser. — Vertheilt man die Doppelsäure in kochendem Wasser und läfst man so einen Strom salpetriger Säure darauf einwirken, so wird sie nach und nach vollständig unter Gasentwickelung zu einer rothen Flüssigkeit aufgelöst. Ist dieser Zeitpunkt erreicht, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung eine röthlich gefärbte krystallinische Substanz ab, welche sich durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser, unter Zusatz von etwas Thierkohle, in schönen schmalen, sublimirbaren Blättchen von schwach hellgelber Farbe erhalten läfst. Diese Verbindung ist nichts anderes als die schon von Gerland beschriebene Nitrooxybenzoësäure, wie folgende Analyse zur Genüge darthut.

0,217 Grm. gaben 0,361 Grm. C_2O_4 = 45,4 pC. C. und 0,0615 Grm. HO = 3,15 pC. H.

Diese Zahlen bestätigen die Formel :

$$C_{14}H_5(NO_4)O_6.$$

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	84	45,90	45,40
H_5	5	2,73	3,15
N	14	7,65	—
O_{10}	80	43,72	—
	183	100,00.	

Die saure Mutterlauge, aus welcher sich die eben beschriebene Verbindung abgeschieden hat, giebt beim Eindampfen noch eine zweite Säure, welche sich durch ihren süfslichen Geschmack und durch ihre aufserordentliche Löslichkeit in allen Lösungsmitteln, sowie auch dadurch auszeichnet, dafs sie schwierig in fester Form zu erhalten ist. Möglicherweise ist es eine der Glyoxylsäure von Debus analoge Verbindung.

Obwohl bei der hier besprochenen Reaction das Auftreten von unveränderter Oxybenzoësäure nicht beobachtet wurde, so ist doch möglich, dafs ihre Bildung der der Nitrooxybenzoësäure voraufgeht, welche letztere erst durch Nitrirung der Oxybenzoësäure, vermittelst der bei Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Wasser entstehenden Salpetersäure entstanden sein mag. Es würde sich so die Bildung der Oxybenzoësäure, wenn man auch von der zweiten Säure in der Mutterlauge absieht, durch folgende Formel wiedergeben lassen :

$$\underbrace{C_{28}H_{11}N_3O_8}_{\text{Doppelsäure}} + NO_3 + HO = 2\,\underbrace{(C_{14}H_6O_6)}_{\text{Oxybenzoësäure.}} + 4\,N$$

Gerland *) bemerkt bei Gelegenheit der Beschreibung der Darstellung der Oxybenzoësäure vermittelst Einwirkung der salpetrigen Säure auf eine heifse wässerige Lösung von Amidobenzoësäure, dafs sich hier zunächst ein „rothes Harz" ausscheidet, welches wechselnde Mengen von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff enthält, und welches nach seiner Angabe sich durch fortgesetzte Einwirkung der salpetrigen Säure in Oxybenzoësäure **) verwandeln soll. Ich habe

*) Diese Annalen LXXXVI, 149; LXXXXI, 189.

**) Ich möchte hier übrigens anführen, dafs ich mehrfach Versuche angestellt habe, um die von Gerland beschriebene Oxybenzoësäure darzustellen. Allein weder bei Anwendung reiner Diazo-

keinen Zweifel darüber, dafs dieser als rothes Harz bezeichnete Körper unreine Diazobenzoë-Amidobenzoësäure gewesen ist, und dafs nur die leichte Umsetzungsfähigkeit der letzteren Gerland verhindert hat, die Natur derselben schon damals zu fixiren.

Einwirkung der salpetrigen Säure in Gegenwart von Alkohol. — Wenn man auf die in Alkohol (welchen man am besten zuvor mit salpetriger Säure gesättigt hat) suspendirte Diazobenzoë-Amidobenzoësäure einen weiteren Strom von salpetrigsaurem Gas einwirken läfst, während man die Flüssigkeit in fortwährendem Sieden erhält, so wiederholen sich anfangs ganz dieselben Erscheinungen, wie vorhin. Die Doppelsäure wird ebenso, nur viel leichter, zu einer tief braunrothen Flüssigkeit unter gleichzeitiger Entbindung von Stickstoff aufgelöst. Verdampft man den Alkohol nach dem vollständigen Verschwinden der Doppelsäure, welches desto rascher stattfindet, je reichlicher die Zufuhr der salpetrigen Säure ist, so bleibt ein rothbrauner Rückstand, welcher zum gröfsten Theile aus einer krystallisirbaren flüchtigen Säure besteht. Um letztere rein zu gewinnen, trennt man sie am Besten zunächst durch Sublimation in einer Retorte von einem beigemengten nicht flüchtigen Harze. Wenn man diese Operation einigemale wiederholt, oder auch, wenn man die einmal sublimirte Säure aus kochendem Wasser umkrystallisirt, so erhält man sie in undeutlichen Nadeln oder Blättchen von weifser Farbe, welche vollständig rein zur Analyse sind.

---

benzoë-Amidobenzoësäure, noch beim Zersetzen von Amidobenzoësäure durch salpetrige Säure nach Gerland's Vorschrift war es mir möglich, auch nur Spuren der gewünschten Verbindung zu erhalten. Mir scheint demnach ihr Auftreten nicht ganz unabhängig vom Zufall zu sein.

0,2675 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt 0,676 Grm. C_2O_4 = 68,91 pC C. und 0,1265 Grm. HO = 5;25 pC. H.

Diese Zahlen führen zur Formel der Benzoësäure $C_{14}H_6O_4$, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt.

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	84	68,85	68,91
H_6	6	4,92	5,25
O_4	32	26,23	—
	122	100,00.	

Zur weiteren Controle der Formel habe ich noch das Silbersalz der Säure dargestellt, indem ich sie in heifsem Wasser löste und längere Zeit mit kohlensaurem Silberoxyd kochte. Schon während des Erkaltens der filtrirten Lösung schied sich das in Wasser schwerlösliche Salz in perlglänzenden undeutlichen Blättchen ab.

0,429 Grm. bei 100° getrocknet hinterliefsen beim Glühen 0,2015 Grm. Ag = 46,97 pC.

Berechnet $C_{14}H_5AgO_4$	Gefunden
Ag 47,16	46,97.

Obwohl also die analysirte Substanz isomer mit Benzoësäure ist, so genügt doch eine oberflächliche Vergleichung der Eigenschaften beider Säuren, um sich bald zu überzeugen, dafs sie nicht identisch sind. Denn wenn auch die neue Verbindung manche Eigenschaften mit der gewöhnlichen Benzoësäure gemeint hat, wie z. B. den Schmelzpunkt, welcher bei 120° gefunden wurde, so weicht sie doch in anderen, eben so wesentlichen Punkten, wie Krystallform, Löslichkeit in Wasser u. s. w., so bedeutend von dieser ab, dafs man vollkommen berechtigt ist, sie als eine besondere Verbindung anzusprechen. Meine letzten Zweifel in dieser Beziehung wurden übrigens gelöst, als ich Gelegenheit fand, die neuerdings von Kolbe und Lautemann als Salylsäure *)

*) Diese Annalen CXV, 187.

beschriebene Verbindung mit der in Rede stehenden Säure zu vergleichen. Ein Blick auf die Eigenschaften beider Verbindungen genügte sofort, um sich von der Identität beider Substanzen Gewifsheit zu verschaffen. Besondere Versuche, welche Prof. Kolbe die Güte hatte mit mir anzustellen, zeigten in der That, dafs die von mir dargestellte Säure aus heifser wässeriger Lösung stets in denselben undeutlichen Nädelchen oder Blättchen sich ausscheidet, wie die Salylsäure, und dafs diese Lösung beim Erkalten sich gleichfalls milchig trübt. Beide Verbindungen stimmen auch darin überein, dafs sie in einer zur Lösung unzureichenden Menge heifsen Wassers schmelzen und dasselbe characteristische Kalksalz bilden. *) Als ich noch die Meinung hegte, die nach meiner Methode dargestellte Salylsäure möchte identisch sein mit der gewöhnlichen Benzoësäure, versuchte ich sie durch Darstellung und Zersetzung ihres Chlorids zu reinigen, allein bei Zersetzung des letzteren mit Wasser wurde immer wieder die ursprüngliche Verbindung mit allen ihren Eigenschaften regenerirt.

Was auch der Grund der Verschiedenheit der Benzoësäure und Salylsäure sein mag, so bleibt es eine immerhin auffallende Thatsache, dafs die sonst so äufserst beständige Benzoësäure, indem sie die angegebene Reihe von Processen

*) Auch das Barytsalz der von mir dargestellten Säure theilt alle Eigenschaften des salylsauren Baryts, welcher von Kolbe und Lautemann dargestellt wurde. Dagegen zeigt das oben beschriebene Silbersalz in seiner Zusammensetzung eine bedeutende Abweichung von dem salylsauren Silber von Kolbe und Lautemann. Diese Chemiker fanden ihr Silbersalz annähernd nach der Formel $C_{14}H_5AgO_4 + C_{14}H_6O_4$ zusammengesetzt. Ich halte diese Verschiedenheit in der Zusammensetzung beider Salze, wenn sie nicht durch wiederholte Versuche bestätigt wird, für nicht wichtig genug, um Zweifel an der Identität der beiden, nach verschiedenen Methoden gewonnenen Säuren zu erwecken.

durchläuft, sich endlich in die isomere Salylsäure umwandelt. *)

Versucht man die Bildung der Salylsäure aus Diazobenzoë-Amidobenzoësäure durch eine Gleichung auszudrücken, so gestaltet sich dieselbe, wenn man von dem gleichzeitigen Auftreten eines rothen Harzes absieht, folgendermafsen :

$$\underbrace{C_{28}H_{11}N_3O_8}_{\text{Doppelsäure}} + 2\ \underbrace{(C_4H_6O_2)}_{\text{Alkohol.}} + NO_3 =$$

$$2\ \underbrace{(C_{14}H_6O_4)}_{\text{Salylsäure}} + 2\ \underbrace{(C_4H_4O_2)}_{\text{Aldehyd.}} + 3\ HO + 4\ N.$$

Vergleicht man diese Gleichung mit derjenigen, nach welcher sich eventuell die Oxybenzoësäure aus der Doppelsäure erzeugt :

$$\underbrace{C_{28}H_{11}N_3O_8}_{\text{Doppelsäure}} + NO_3 + HO = 2\ \underbrace{(C_{14}H_6O_6)}_{\text{Oxybenzoësäure,}} + 4\ N$$

so sieht man sogleich, dafs nur die sauerstoff-absorbirende Kraft des Alkohols die Verschiedenheit beider Reactionen bedingt.

Einwirkung der Alkalien auf Diazobenzoë-Amidobenzoësäure. — Bei Beschreibung der Alkalisalze der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure wurde schon auf die Leichtigkeit aufmerksam gemacht, mit welcher die Lösungen derselben sich beim Erhitzen zersetzen. Um die hierbei sich bildenden Producte zu gewinnen, löst man die Doppelsäure in wässe-

---

*) Ich möchte hier noch darauf aufmerksam machen, dafs bei Zersetzung des Amidobenzamids, des sogenannten Chancel'schen Phenylharnstoffs : $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$, wenn man es mit Kali kocht, ebenfalls unter Ammoniakentwickelung und Aufnahme von Wasser Salylsäure gebildet wird.

Aehnliche Isomerien wie in der Benzoëgruppe scheinen auch in der Toluyl- und Cuminsäuregruppe zu existiren. Ich werde einige in dieser Richtung angestellte Versuche nächstens mittheilen.

rigem Ammoniak auf und kocht die entstandene gelbe Lösung so lange, bis alles Ammoniak verdampft und die Stickgasentwickelung beendet ist. Engt man jetzt auf dem Wasserbade etwas ein und versetzt dann die entstandene tief rothbraune Lösung mit verdünnter Salzsäure, so wird ein amorpher rother Körper ausgefällt, welchen man von der Mutterlauge, die neben Chlorammonium noch ein zweites Zersetzungsproduct enthält, durch Filtration trennt. Der rothe Körper wird durch Lösen in Alkohol, Ausfällen mit Wasser und nachheriges Trocknen über Schwefelsäure zur Analyse vorbereitet. Er bildet so ein krapprothes amorphes Pulver, welches unlöslich in Wasser und Aether, aber leicht löslich in Alkohol ist.

0,344 Grm., über Schwefelsäure getrocknet und mit Kupferoxyd, später im Sauerstoffstrom verbrannt, gaben 0,812 Grm. C_2O_4 = 64,38 pC. C und 0,129 Grm. HO = 4,16 pC. H.

Die Zahlen passen am besten zu der Formel : $C_{14}H_5O_5$, wie folgende Zusammenstellung von Rechnung und Versuch zeigt :

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	84	65,12	64,38
H_5	5	3,87	4,16
O_5	40	31,01	—
	129	100,00.	

Der Körper hat den Character einer Säure, er löst sich mit Leichtigkeit in Alkalien und wird durch Säuren wieder unverändert ausgefällt. Die neutrale Lösung in Ammoniak giebt mit den Lösungen der Metalloxyde braune amorphe Niederschläge.

Um das zweite, neben Chlorammonium in der vorhin erwähnten Mutterlauge sich vorfindende Zersetzungsproduct zu gewinnen, dampft man dieselbe ein und fällt das Chlorammonium mit Platinchlorid. Die von dem entstan-

denen Platinsalmiak abfiltrirte Flüssigkeit hinterläfst beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff, Abfiltriren des Schwefelplatins und Eindampfen auf dem Wasserbade das zweite Zersetzungsproduct. Es ist Amidobenzoësäure mit Salzsäure verbunden.

Das Auftreten der beiden erwähnten Zersetzungsproducte erklärt sich nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_{28}H_{11}N_3O_8}_{\text{Doppelsäure}} + HO = \underbrace{C_{14}H_5O_5}_{\text{Rother Körper}} + \underbrace{C_{14}H_7NO_4}_{\text{Amido-benzoësäure.}} + N_2$$

Ich habe den eben besprochenen Versuch mit den verschiedensten Abänderungen wiederholt. Nichts lag natürlich näher, als zu vermuthen, dafs sich die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure unter dem Einflusse der Alkalien nach folgender Gleichung umsetzen möchte:

$$\underbrace{C_{28}H_{11}N_3O_8}_{\text{Doppelsäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_{14}H_6O_6}_{\text{Oxybenzoë-säure}} + \underbrace{C_{14}H_7NO_4}_{\text{Amidobenzoë-säure.}} + N_2$$

Man würde in diesem Falle in der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure, resp. in der in ihr präexistirenden Atomgruppe $C_{14}(H_4N_2)O_4$ (Diazobenzoësäure), ein Zwischenglied gehabt haben, durch welches man von den Amidosäuren mit Leichtigkeit zu den zugehörigen Oxysäuren hätte gelangen können. Allein alle meine Versuche, die Doppelsäure in dieser Weise zu zersetzen, sind fehlgeschlagen, das Resultat derselben war neben Amidobenzoësäure immer wieder derselbe unerquickliche rothe Körper.

Obige Thatsachen geben uns ein hinreichend klares Bild von dem chemischen Verhalten und der Natur der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure. Ich hätte zwar die Anzahl der Zersetzungsproducte noch um viele vermehren können, da es in der That fast keinen einzigen mit einiger Reactions-

fähigkeit begabten Körper giebt, welcher nicht verändernd auf die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure einwirkt; allein um die Grenzen dieser Abhandlung nicht allzusehr auszudehnen, habe ich es vorgezogen, vorläufig auf die Mittheilung weiterer Versuche in dieser Richtung zu verzichten.

Anhang zur Diazobenzoë-Amidobenzoësäure.

Neben der Amidobenzoësäure existirt bekanntlich noch eine andere Säure von derselben empirischen Zusammensetzung: $C_{14}H_7NO_4$, die Anthranilsäure. Beide isomere Säuren verwandeln sich durch den Piria'schen Oxydationsprocefs mit salpetriger Säure nach Gerland's Versuchen*) in zwei ebenfalls gleich zusammengesetzte, aber nicht identische Körper: die Amidobenzoësäure in Oxybenzoësäure, die Anthranilsäure in Salicylsäure. Es war interessant, zu erfahren, ob auch die Anthranilsäure nach meiner Methode der Stickstoffsubstitution sich in eine Verbindung überführen lasse, welche dieselbe Zusammensetzung mit der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure theilt. Der Versuch hat diese Vermuthung nicht bestätigt, dagegen aber zur Entdeckung eines anderen Körpers Veranlassung gegeben, welcher mir in mancher Beziehung hier Erwähnung zu verdienen scheint.

Man stellt diesen Körper dar, indem man in eine kalte concentrirte alkoholische Lösung von Anthranilsäure salpetrige Säure leitet und nach genügender Zufuhr die Lösung einige Zeit ruhig stehen läfst. Er krystallisirt dann in prismatischen Krystallen von beinahe weifser Farbe zum gröfsten Theile aus. Den Rest gewinnt man durch Fällen der Mutter-

*) Diese Annalen LXXXVI, 147 und XCI, 190.

lauge mit Aether. Zur vollständigen Reinigung genügt es, ihn noch einmal in kaltem Alkohol aufzunehmen, aus welchem er sich beim Verdunsten, rascher aber auf Zusatz von Aether, wieder abscheidet. Es verdient hier ausdrücklich hervorgehoben zu werden, dafs man alle diese Operationen möglichst in der Kälte auszuführen hat, da schon bei wenig erhöhter Temperatur die Lösung der neuen Verbindung eine vollständige Zersetzung erfährt.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Analyse nachstehende Zahlen :

I. 0,404 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,674 Grm. C_2O_4 = 46,14 pC. C und 0,102 Grm. HO = 2,81 pC. H.

II. 0,2702 Grm. gaben 41,7 CC. Stickstoff von 0° und 760^{mm} Druck = 0,0524 Grm. = 19,39 pC.

Hieraus berechnet sich die Formel :

$C_{28}H_9N_5O_{14}$.

	Berechnet		Gefunden
C_{28}	168	46,79	46,14
H_9	9	2,51	2,81
N_5	70	19,50	19,39
O_{14}	112	31,20	—
	359	100,00.	

Die neue Verbindung ist sehr leicht löslich in kaltem Wasser, beim Verdunsten der wässerigen Lösung auf einem Uhrglase schiefsen lange prismatische Krystalle an, welche oft die Länge von einem Zoll erreichen. Kalter Alkohol löst sie schwerer auf, nach dem freiwilligen Verdampfen desselben erhält man besonders schöne Prismen. In Aether ist die Verbindung unlöslich. Letztere Eigenschaft ist die Ursache, dafs der neue Körper sogleich als weifse Krystallmasse ausfällt, wenn man in die ätherische Lösung von Anthranilsäure salpetrige Säure leitet.

Es wurde vorhin schon die aufserordentliche Unbeständigkeit dieser Verbindung hervorgehoben und namentlich der Leichtigkeit Erwähnung gethan, mit welcher ihre Lösung eine Umsetzung erfährt. Auch die trockene Substanz erleidet an der Luft allmälig eine Veränderung, sie färbt sich roth und verliert endlich das Vermögen, beim Erhitzen zu explodiren. Diese letztere Eigenschaft ist für die unveränderte Substanz äufserst characteristisch. Geringe Mengen davon, auf dem Platinblech erwärmt, verpuffen schon bei einer 100° nicht erreichenden Temperatur mit gröfster Lebhaftigkeit. Wird sie mit Salzsäure erwärmt, so entwickelt sich Chlor; beim Uebergiefsen mit Ammoniakwasser entsteht ein Aufbrausen, wie wenn man Soda mit Salzsäure versetzt. Das entweichende Gas ist Stickstoff.

Ich habe wegen der Kostbarkeit des Materials nur wenig Versuche mit dieser Substanz angestellt, ich bin davon um so eher abgestanden, als ich im Verhalten derselben gegen heifses Wasser eine Reaction erkannte, welche über die allgemeine Constitution der Verbindung einigen Aufschlufs giebt.

Kaltes Wasser löst wie angegeben die Substanz unverändert, die Lösung hat eine stark saure Reaction. Wird sie erwärmt, so tritt, noch ehe die Temperatur den Kochpunkt erreicht, eine lebhafte Entbindung von Stickgas ein, welche so lange andauert, bis die letzte Spur der ursprünglichen Substanz zerstört ist. Läfst man jetzt erkalten, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von Salicylsäure, welche sich sogleich durch die Krystallform und das Verhalten gegen Eisenchlorid zu erkennen giebt, welche Reaction von dem ursprünglichen Körper nicht getheilt wird. Die Mutterlauge enthält freie Salpetersäure.

Die Umsetzung geschieht nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_{28}H_9N_5O_{14}}_{\text{Neue Substanz}} + 4\,HO = 2\,\underbrace{(C_{14}H_6O_6)}_{\text{Salicylsäure}} + \underbrace{NHO_6}_{\text{Salpetersäure.}} + N_4$$

Ich habe sowohl die Menge des dabei auftretenden Stickstoffs, als auch die der gebildeten Salpetersäure quantitativ bestimmt.

0,603 Grm. über Schwefelsäure getrocknet und in einem früher erwähnten, mit Kohlensäure gefüllten Apparat mit Wasser zersetzt gaben 70,9 CC. Stickstoff von 0^0 und 760^{mm} Druck = 0,089154 Grm. = 14,8 pC.

Die Mutterlauge der ausgeschiedenen Salicylsäure, mit Silberoxyd behandelt und von der ungelöst gebliebenen Menge abfiltrirt, gab mit Salzsäure einen Niederschlag von 0,2458 Grm. Chlorsilber, entsprechend 17,8 pC. Salpetersäurehydrat.

Nach obiger Zersetzungsgleichung sollten sich bilden :

		Gefunden
N	15,6 pC.	14,8 pC.
NHO_6	17,3 pC.	17,8 pC. *)

Bei jener Zersetzung trennt sich also ein Atom Salpetersäure von der ursprünglichen Verbindung ab, während die restirende Atomgruppe, nachdem sie die Elemente von vier Atomen Wasser für vier Atome Stickstoff ausgewechselt hat, in zwei Atome Salicylsäure zerfällt.

I. $\underbrace{C_{28}H_9N_5O_{14}}_{\text{Neue Substanz}} + \underbrace{NHO_6}_{\text{Salpeter-säure}} = \underbrace{C_{28}H_8N_4O_8}_{\text{Restirende Atomgruppe.}}$

II. $\underbrace{C_{28}H_8N_4O_8}_{\text{Restirende Atomgruppe.}} + 4HO = 2\,\underbrace{(C_{14}H_6O_6)}_{\text{Salicylsäure.}} + N_4$

Nimmt man übrigens an, dafs die Atomgruppe $C_{28}H_8N_4O_8$ aus zwei Gliedern besteht : $\begin{pmatrix}C_{14}H_4N_2O_4\\C_{14}H_4N_2O_4\end{pmatrix}$, was in jedem Falle

*) Die etwas zu hohen Salpetersäureprocente erklären sich dadurch, dafs die mit Salzsäure gefällte Lösung eine geringe Menge salicylsaures Silber enthielt.

wahrscheinlicher ist, so läfst sich die ursprüngliche Verbindung als eine Tripelsäure von nachstehender Formel ansehen ;

$$3\ HO.\left\{\begin{matrix}C_{14}(H_3N_2)O_3\\C_{14}(H_3N_2)O_3\\NO_5\end{matrix}\right\}$$

Mit Rücksicht darauf, dafs zwischen der in dieser Verbindung anzunehmenden Atomgruppe $C_{14}H_4N_2O_4$ und der isomeren, in der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure präexistirenden Gruppe dieselbe Relation bestehen mag, wie zwischen der Salylsäure und Benzoësäure, möchte der Name *Diazosalyl-Salpetersäure* für die neue Verbindung nicht unpassend erscheinen.

Versucht man nach der gewonnenen Ansicht über die Constitution der neuen Substanz ihre Bildung zu erklären, so besteht diese einfach darin, dafs von zwei Atomen Anthranilsäure je ein Atom drei Atome Wasserstoff gegen ein Atom Stickstoff der salpetrigen Säure austauscht, und dafs dann die so gebildete Verbindung : $\left\{\begin{matrix}C_{14}H_4N_2O_4\\C_{14}H_4N_2O_4\end{matrix}\right\}$ noch mit einem Atom Salpetersäure zusammentritt. Letztere Säure kann sowohl durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf gleichzeitig gebildetes Wasser entstanden, oder auch dem Salpetrigsäuregas ursprünglich beigemengt gewesen sein.

I. $\underbrace{2\ (C_{14}H_7NO_4)}_{\text{Anthranilsäure}} + 2\ NO_3 = \underbrace{\left\{\begin{matrix}C_{14}H_4N_2O_4\\C_{14}H_4N_2O_4\end{matrix}\right\}}_{\text{Hypothetischer Körper.}} + 6\ HO$

II. $\underbrace{\left\{\begin{matrix}C_{14}H_4N_2O_4\\C_{14}H_4N_2O_4\end{matrix}\right\}}_{\text{Hypothetischer Körper}} + \underbrace{NHO_6}_{\text{Salpetersäure}} = 3\ HO.\underbrace{\left\{\begin{matrix}C_{14}H_3N_2O_3\\C_{14}H_3N_2O_3\\NO_5\end{matrix}\right\}}_{\text{Diazosalyl-Salpetersäure.}}$

Versucht man jetzt die allgemeinen Beziehungen, welche zwischen der Anthranilsäure, der Diazosalyl-Salpetersäure und der Salicylsäure bestehen, durch ein engeres verwandtschaftliches Band zu verknüpfen, so kann dieses nur mit Leichtig-

keit geschehen, wenn man sich den Ansichten anschliefst, welche Kolbe über die Constitution der Anthranilsäure und Salicylsäure entwickelt hat. Es stellt sich dann folgendes einfache Verhältnifs der Formeln heraus:

Anthranilsäure (Carbanilidsäure) $HO.\left(\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N)C_2O_2.O.$

Diazosalyl-Salpetersäure $3HO.\left\{\begin{matrix}C_{12}(H_3N_2)\ C_2O_2.O\\C_{12}(H_3N_2)\ C_2O_2.O\\NO_4.O.\end{matrix}\right.$

Salicylsäure (Oxyphenylkohlensäure) $HO.(C_{12}H_5O_2)\ C_2O_2.O.$

Mit einem Blick übersieht man jetzt, wenn man nur auf das Characteristische sein Augenmerk richtet, den vollständigen Hergang der Reaction, welche sowohl die Bildung als auch die Zersetzung der Diazosalyl-Salpetersäure bedingt. Sie beschränkt sich in der That nur darauf, dafs die Atomgruppe $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ durch die Substitution von einem Atom Stickstoff für drei Atome Wasserstoff in Diazophenyl ($C_{12}H_3N_2$) umgewandelt wird, welches letztere sich dann durch Aufnahme der Elemente von zwei Atomen Wasser *) für zwei Atome Stickstoff in Oxyphenyl ($C_{12}H_5O_2$) verwandelt. In welche einfache Beziehung die Diazosalyl-Salpetersäure dadurch sowohl zu dem Diazodinitrophenol als auch zu der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure tritt, springt von selbst in die Augen.

Diazoanis-Amidoanissäure.

Die Anissäure, obwohl sie nicht in ein und derselben homologen Reihe mit der Benzoësäure steht, zeigt doch in

*) In manchen Reactionen verhält sich das Wasser als eine Wasserstoffsäure von der Formel $H(HO_2)$. Gestattet man eine solche Annahme auch hier, so tritt die Bildung der Salicylsäure aus Diazosalyl-Salpetersäure mit der Bildung der Chlorbenzoësäure aus Diazobenzoë-Amidobenzoësäure in das einfachste Verhältnifs.

ihrem gesammten chemischen und physikalischen Verhalten eine grofse Analogie mit dieser Verbindung, eine Analogie, welche sich fast in allen Derivaten beider Substanzen wieder findet. Diese Thatsache läfst vermuthen, dafs die der Amidobenzoësäure entsprechende Amidoanissäure unter dem Einflufs der salpetrigen Säure in eine Verbindung von ähnlichen Eigenschaften sich verwandeln werde, welche für die Diazobenzoësäure so characteristisch sind. Der Versuch hat diese Voraussetzung vollkommen bestätigt. Man verfährt zur Gewinnung dieser Verbindung in ganz gleicher Weise, wie oben bei der Darstellung der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure angegeben ist. Man leitet nämlich entweder einen Strom von salpetriger Säure in eine kalte gesättigte Lösung von reiner Amidoanissäure in Alkohol, oder behandelt letztere mit einem Aether der salpetrigen Säure. In beiden Fällen scheidet sich die gewünschte Substanz als gelbgrünes amorphes Pulver aus; man sammelt sie auf einem Filter und reinigt sie durch oft wiederholtes Waschen mit Alkohol. Es verdient hier übrigens besonders hervorgehoben zu werden, dafs es zum Gelingen des Experimentes durchaus erforderlich ist, bei niedriger Temperatur zu operiren und jeden Ueberschufs von salpetriger Säure zu vermeiden, da im anderen Falle die gewünschte Substanz entweder gar nicht entsteht, oder wenn sie entstanden ist, mit gröfster Leichtigkeit wieder aufgelöst und in ein anderes Product übergeführt wird. Letztere Phase der Reaction läfst sich sogleich an der eintretenden Gasentwickelung, wie auch daran erkennen, dafs die Flüssigkeit eine tief braunrothe Farbe annimmt. Am besten arbeitet man mit nicht zu grofsen Mengen, etwa in der Weise, dafs man die Auflösung der Amidoanissäure in eine Anzahl von Probirröhren bringt und in diesen der Reihe nach der Einwirkung der salpetrigen Säure unterwirft.

Hernach vereinigt man die einzelnen Portionen der gebildeten neuen Verbindung und reinigt sie wie oben angegeben.

Die so dargestellte Substanz gab, nachdem sie im Wasserbade getrocknet worden war, bei der Analyse folgende Resultate :

I. 0,3415 Grm. mit einer Mischung von Kupferoxyd und chromsaurem Blei verbrannt lieferten 0,6977 Grm. C_2O_4 = 55,72 pC. C und 0,143 Grm. HO = 4,65 pC. H.

II. 0,4105 Grm. gaben 41,4 CC. Stickstoff von 0° und 760^{mm} Druck = 0,05222 Grm. = 12,72 pC.

Diese Zahlen führen zu der Formel : $C_{32}H_{15}N_3O_{12}$.

	Berechnet		Gefunden
C_{32}	192	55,65	55,72
H_{15}	15	4,35	4,65
N_3	42	12,17	12,72
O_{12}	96	27,83	—
	345	100,00.	

Die Bildung dieser Verbindung läfst sich demnach durch nachstehende Gleichung versinnlichen :

$$\underbrace{C_{32}H_{18}N_2O_{12}}_{\text{Zwei Atome Amidoanissäure}} + NO_3 = \underbrace{C_{32}H_{15}N_3O_{12}}_{\text{Neue Verbindung.}} + 3\ HO$$

Ein Blick auf die Bildungsweise und die wenigen schon jetzt gekannten Eigenschaften genügt, um sich sogleich zu überzeugen, dafs man es hier mit einem treuen Ebenbilde der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure zu thun hat. Dieser analog betrachte ich sie nach der Formel :

$$2\ HO \cdot \left\{ \begin{matrix} C_{16}(H_5N_2)O_5 \\ C_{16}(H_6[NH_2])O_5 \end{matrix} \right\}$$

zusammengesetzt, und habe sie defshalb *Diazoanis-Amidoanissäure* genannt.

Sie bildet in der Regel ein gelbes oder grüngelbes amorphes Pulver, welches nur äufserst selten krystallinisch erscheint. Sie ist unlöslich sowohl in Wasser als auch in

Alkohol und Aether. Von starken Säuren wird sie aufgenommen, jedoch tritt hierbei zu gleicher Zeit eine Zersetzung ein. In wässerigen Alkalien dagegen ist sie, wenn man die Temperatur nicht bis zum Kochpunkt steigen läfst, ohne Veränderung löslich. Schwache Säuren fällen aus diesen Lösungen die ursprüngliche Substanz als gelbe gelatinöse Masse wieder aus. Sie kann ohne Gefahr bei 100° getrocknet werden, und wird erst bei viel höherer Temperatur zerstört. Erhitzt man sie auf dem Platinblech, so erfolgt alsbald eine gelinde Verpuffung und der Rückstand schmilzt. Letzterer verbrennt endlich bei stärkerer Hitze ruhig und mit rufsender Flamme.

Salze der Diazoanis-Amidoanissäure. — Die Diazoahis-Amidoanissäure ist eine Doppelsäure, welche, wie ihr Analogon aus der Benzoëgruppe, sich stets mit zwei Atomen Metalloxyd verbindet. Ihre Salze sind theilweise von grofser Schönheit, und während sie in wässeriger Lösung nur eine geringe Beständigkeit zeigen, ertragen sie trocken eine Temperatur, welche 160° übersteigt. Nur die Salze mit den Alkalien sind in Wasser löslich, die übrigen bilden fast ohne Ausnahme gelbe oder grüngelbe Niederschläge.

Das Kalisalz : $C_{32}H_{13}Ka_2N_3O_{12} = 2\ KaO . \left\{\begin{matrix} C_{16}(H_5N_2)O_5 \\ C_{16}(H_6[NH_2])O_5 \end{matrix}\right\}$ gewinnt man, indem man die Säure in überschüssigem kohlensaurem Kali auflöst. Läfst man hierbei die Temperatur nicht über 60 bis 80° steigen, so entwickelt sich nur Kohlensäure und die Lösung hat eine gelbgrüne Farbe. Beim Erkalten derselben setzt sich das Salz in ovalen Blättchen von goldgelber Farbe ab, welche man auf einem Filter sammelt, und mit äufserst verdünntem Alkohol so lange wascht, bis dieser beinahe farblos abläuft. Das Umkrystallisiren gelingt nicht immer, erscheint es jedoch wünschenswerth, so löst man das Salz bei ungefähr 80° in der gering-

sten Menge Wasser auf, woraus es dann beim Erkalten zum gröfsten Theil wieder auskrystallisirt. Es ist kaum möglich, den Rest durch Einengen der Mutterlauge zu gewinnen, da hierbei alsbald eine Gasentwickelung eintritt, welche neben einer Farbenveränderung der ursprünglich gelbgrünen Lösung in tiefes Braunroth, eine Umsetzung der Verbindung andeutet.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz gab bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei nachstehende Resultate :

0,626 Grm. lieferten 0,9598 Grm. C_2O_4 = 41,81 pC. C und 0,2166 Grm. HO = 3,84 pC. H.

Diese Zahlen führen zu der Formel : $C_{32}H_{13}Ka_2N_3O_{12}$ + 4 HO, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

	Berechnet		Gefunden
C_{32}	192	42,01	41,81
H_{17}	17	3,72	3,84
Ka_2	78	17,07	—
N_3	42	9,19	—
O_{16}	128	28,01	—
	457	100,00.	

Die vier Atome Krystallwasser, welche das Salz enthält, werden nicht im Wasserbade abgegeben, und selbst wenn es bis auf 120° erhitzt wird, verliert es nur drei Atome, den Rest aber erst und zwar schwierig bei einer Temperatur von beinahe 160° C.

0,7728 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bis 160° erhitzt 0,0613 Grm. HO = 7,93 pC.

Berechnet $C_{32}H_{13}Ka_2N_3O_{12}$ + 4 HO	Gefunden
4 HO 7,88	7,93.

0,707 Grm. des bei 160° getrockneten Salzes gaben 0,29 Grm. schwefelsaures Kali = 18,39 pC. Ka.

Berechnet $C_{32}H_{13}Ka_2N_3O_{12}$	Gefunden
Ka_2 18,50	18,39.

Wie oben bemerkt, krystallisirt das Salz in mikroscopischen Blättchen von goldgelber Farbe. Diese zeigen,

namentlich wenn sie in einer Flüssigkeit schwimmen, ein äufserst lebhaftes Farbenspiel, ähnlich wie in Wasser vertheiltes krystallisirtes Jodblei. Das Salz ist leicht löslich in warmem Wasser, schwer löslich in einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali, unlöslich in Alkohol und Aether. Aus concentrirter wässeriger Lösung wird es durch Alkohol als hellgelbes Pulver gefällt. Bei ungefähr 180° wird es unter schwacher Verpuffung zersetzt. Seine wässerige Lösung reagirt nicht auf Pflanzenfarben.

Diazoanis-amidoanissaures Natron, $C_{32}H_{13}Na_2N_3O_{12}$, wird in ganz analoger Weise wie das Kalisalz dargestellt, mit welchem es auch in fast allen Beziehungen übereinstimmt.

Es krystallisirt in wohlausgebildeten sechsseitigen Täfelchen von goldgelber Farbe, welche sich schwerer in Wasser lösen, als die vorher beschriebene Verbindung. Die nachfolgende Verbrennung zeigt, dafs das über Schwefelsäure getrocknete Salz noch drei Atome Krystallwasser enthält und somit die Formel $C_{32}H_{13}Na_2N_3O_{12} + 3\,HO$ besitzt.

0,3877 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,6518 Grm. C_2O_4 = 45,84 pC. C und 0,1390 Grm. HO = 3,98 pC. H.

	Berechnet		Gefunden
C_{32}	192	46,15	45,84
H_{16}	16	3,85	3,98
Na_2	46	11,06	—
N_3	42	10,09	—
O_{15}	120	28,85	—
	416	100,00.	

Diazoanis-amidoanissaures Ammoniumoxyd bildet ebenfalls in Wasser ziemlich leicht lösliche goldgelbe Blättchen, welche beim Kochen der wässerigen Lösung äufserst rasch zersetzt werden.

Das Magnesiasalz bildet grünlichgelbe rundliche Krystalle, welche sich sehr schwer in Wasser lösen.

Mit den alkalischen Erden sowohl als auch den Metalloxyden erzeugt die Diazoanis-Amidoanissäure durchgehends in Wasser unlösliche, oder fast unlösliche Salze. Sie scheiden sich beim Vermischen irgend einer wässerigen Lösung eines Erdmetall- oder Metallsalzes mit einer Lösung von Diazoanis-amidoanissaurem Kali als gelbgrüne gelatinöse Massen aus, welche in der Regel schwer auszuwaschen und zu trocknen sind.

Aether der Diazoanis-Amidoanissäure — Wie die Aether der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure habe ich auch die der Diazoanis-Amidoanissäure nicht nach den gewöhnlichen Methoden des Aetherificirens dargestellt, da diese Methoden wegen der Unlöslichkeit der Doppelsäure in alkoholischen Flüssigkeiten, und namentlich auch wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit, wenig Aussicht auf Erfolg boten. Die nachstehend beschriebenen Verbindungen sind direct aus den Aethern der Amidosäure gewonnen und zeigen alle die Eigenschaften, welche von einem wahren Aether der Diazoanis-Amidoanissäure zu erwarten sind.

Diazoanis-amidoaniss. Aethyloxyd: $2\,C_4H_5O\,.\,\left\{\begin{matrix}C_{16}H_5N_2O_5\\C_{16}H_6(NH_2)O_5\end{matrix}\right\}$

Zur Gewinnung desselben läfst man nach den bei Darstellung des Diazobenzoë-amidobenzoësauren Aethyloxyds angegebenen Regeln salpetrige Säure auf eine alkoholische Lösung von Amidoanissäureäther einwirken. Hat man eine ziemlich concentrirte Lösung angewandt, so scheidet sich alsbald der neu gebildete Aether in kleinen Krystallen aus. Durch einmaliges Umkrystallisiren der auf einem Filter von der Mutterlauge befreiten Substanz aus Alkohol wird dieselbe zur Analyse vollkommen rein erhalten.

0,3732 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben mit einer Mischung von Kupferoxyd und chromsaurem Blei verbrannt 0,8137 Grm. C_2O_4 = 59,46 pC. C und 0,2002 Grm. HO = 5,96 pC. H.

	Berechnet		Gefunden
C_{40}	240	59,85	59,46
H_{23}	23	5,74	5,96
N_3	42	10,47	—
O_{12}	96	23,94	—
	401	100,00.	

Der diazoanis-amidoanissaure Aethyläther ist ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol. Beim Erkalten dieser Lösung krystallisirt der gröfste Theil in langen schmalen Blättchen von gelbrother Farbe wieder aus. Von Aether wird er ebenfalls aufgenommen, in Wasser ist er unlöslich. Die Verbindung ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt sie, giebt beim stärkeren Erhitzen flüchtige Zersetzungsproducte und verbrennt endlich mit rufsender Flamme. Gegen verdünnte Säuren verhält sie sich wie eine schwache Base, indem sie von denselben, obwohl schwierig und in äufserst geringer Menge, gelöst und durch Zusatz von Ammoniak wieder ausgefällt wird. Concentrirte Säuren und Alkalien zersetzen sie in derselben Weise wie die freie Säure.

Diazoanis-amidoanissaures Methyloxyd wird in ganz entsprechender Weise wie die Aethylverbindung aus Amidoanissäure-Methyläther gewonnen. Es bildet gelbrothe Blättchen, welche in fast allen Eigenschaften der vorhergehenden Verbindung gleichen.

Zersetzungsproducte der Diazoanis-Amidoanissäure.

In ihrem Verhalten gegen Reagentien zeigt die Diazoanis-Amidoanissäure dieselbe Wandelbarkeit, wie die correspondirende Verbindung aus der Benzoëgruppe. Die resultirenden Zersetzungsproducte sind fast durchweg denjenigen analog, welche die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure liefert.

Verhalten der Diazoanis-Amidoanissäure zu Haloïdsäuren. — Wird Diazoanis-Amidoanissäure mit starker Salzsäure erwärmt, so erfolgt alsbald Zersetzung unter Entbindung von Stickstoff und Bildung zweier anderer neuer Substanzen. Die erste derselben scheidet sich als amorphes rothbraunes Pulver ab, während die andere mit Salzsäure verbunden in Lösung bleibt. Verdampft man den gröfsten Theil der Salzsäure, so nimmt Wasser aus dem Rückstande nur die letztere Verbindung auf, während der rothe Körper ungelöst bleibt. Die lösliche Verbindung bildet nach vollständiger Reinigung weifse, concentrisch gruppirte Nadeln, oder strahlig-krystallinische Kugeln. Es war nicht schwer, dieselbe als Chlorwasserstoff-Amidoanissäure zu erkennen. Diese Ansicht wurde durch die Analyse ihres Platinsalzes, welches in schönen gelben prismatischen Krystallen anschiefst, bestätigt.

0,184 Grm. im Wasserbade getrocknet gaben 0,0482 Grm. Pt = 26,2 pC.

Berechnet $C_{16}H_9NO_6 . HCl, PtCl_2$	Gefunden
Pt 26,44	26,20.

Das zweite Product der Umsetzung, der erwähnte rothe Körper, wird gereinigt, indem man ihn in Alkohol auflöst und die filtrirte Lösung mit Wasser versetzt; er fällt dann sogleich als rothe Masse wieder nieder, welche nach dem Trocknen sehr zusammenschrumpft und ein schön braunrothes Pulver liefert.

Dieser Körper hat den Character einer Säure, er löst sich mit Leichtigkeit in alkalischen Flüssigkeiten und wird durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Seine Lösung in Ammoniak giebt mit den Lösungen der Metalloxyde braune, in Wasser unlösliche Niederschläge.

Die im Wasserbade getrocknete Substanz lieferte bei der Verbrennung folgende Zahlen :

0,1365 Grm. mit einer Mischung von Kupferoxyd und chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,3005 Grm. C_2O_4 = 60,04 pC. C und 0,058 Grm. HO = 4,72 pC. H.

Diese Zahlen führen zu der Formel : $C_{16}H_7O_7$.

	Berechnet		Gefunden
C_{16}	96	60,38	60,04
H_7	7	4,40	4,72
O_7	56	35,22	—
	159	100,00.	

In Folge der bei der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure gemachten Erfahrungen hatte ich mit Bestimmtheit das Auftreten von Chloranissäure erwartet, allein der eben beschriebene Versuch läfst nur die Annahme zu, dafs die Umsetzung sich nach folgender Gleichung vollzieht :

$$\underbrace{C_{32}H_{15}N_3O_{12}}_{\text{Diazoanis-Amido-anissäure}} + HCl + HO = \underbrace{C_{16}H_9NO_6, HCl}_{\text{Salzsäure-Amido-anissäure}} + \underbrace{C_{16}H_7O_7}_{\text{Rother Körper.}} + N_2$$

Höchst wahrscheinlich kommt dem rothen Körper ein doppelt so hohes Atomgewicht zu, und er würde demgemäfs nach der Formel $C_{32}H_{14}O_{14}$ zusammengesetzt sein.

Ein ganz entsprechendes Verhalten gegen Salzsäure zeigt auch der Aethyläther der Diazoanis-Amidoanissäure. Neben Bildung von Chloräthyl erzeugt sich hier dieselbe braunrothe amorphe Substanz, während zu gleicher Zeit die auftretende Amidoanissäure mit Salzsäure in Verbindung tritt. Letztere Substanz : Salzsäure-Amidoanissäure, gab, nachdem sie im Wasserbade getrocknet worden war, folgende Chlorprocente :

0,2948 Grm. gaben 0,2075 Grm. AgCl = 17,41 pC. Cl.

Berechnet $C_{16}H_9NO_6$, HCl	Gefunden
Cl 17,48	17,41.

Wie ich auch den Versuch abändern mochte, es ist mir nie gelungen, auch nur Spuren von Chloranissäure bei jener Reaction zu erhalten. Eben so wenig gelang es mir,

Bromanissäure durch Zersetzung der Diazoanis-Amidoanissäure mit Bromwasserstoffsäure zu erzeugen, diese bewirkt vielmehr eine ganz analoge Umsetzung wie die Salzsäure.

Jodwasserstoffsäure übt auffallender Weise eine andere Einwirkung aus. Uebergiefst man die Doppelsäure mit einer concentrirten wässerigen Lösung derselben, so erleidet sie bei gelindem Erwärmen eine Umsetzung ganz analog derjenigen, welche die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure unter den nämlichen Bedingungen erfährt. Es entweicht Stickstoff und zu gleicher Zeit bilden sich Jodanissäure und Jodwasserstoff-Amidoanissäure. Erstere scheidet sich als röthlich gefärbte krystallinische Masse aus, während letztere in der überschüssigen Jodwasserstoffsäure gelöst bleibt.

Die Jodanissäure bildet nach vollständiger Reinigung äufserst kleine, leicht in Alkohol und Aether, kaum in Wasser lösliche Nadeln. Sie gaben über Schwefelsäure getrocknet beim Verbrennen mit einer Mischung von chromsaurem Blei und Kupferoxyd folgende Zahlen :

0,306 Grm. lieferten 0,3923 Grm. C_2O_4 = 34,96 pC. C und 0,0805 Grm. HO = 2,92 pC. H.

Diese Zahlen entsprechen der Formel der Jodanissäure $C_{16}(H_7J)O_6$.

	Berechnet		Gefunden
C_{16}	96	34,53	34,96
H_7	7	2,52	2,92
J	127	45,68	—
O_6	48	17,27	—
	278	100,00.	

Die Jodwasserstoff-Amidoanissäure, welche man durch Eindampfen der jodwasserstoffsäurehaltigen Mutterlauge erhält, ist sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch Aether gefällt. Sie krystallisirt in Blättchen oder Nadeln, welche oft sternförmig

gruppirt sind. Sie gab nach vollständiger Reinigung durch Umkrystallisiren und nach dem Trocknen im Wasserbade bei der Analyse nachfolgende Zahlen :

0,4176 Grm. lieferten 0,3314 Grm. AgJ = 42,88 pC. J.

Berechnet $C_{16}H_9NO_6$, HJ	Gefunden
J 43,05	42,88.

Die Umsetzung, welche demnach die Diazoanis-Amidoanissäure durch Jodwasserstoffsäure erleidet, vollendet sich nach folgender Gleichung :

$$\underbrace{C_{32}H_{15}N_3O_{12}}_{\text{Diazoanis-Amidoanissäure}} + H_2J_2 = \underbrace{C_{16}H_7JO_6}_{\text{Jodanissäure}} + \underbrace{C_{16}H_9NO_6, HJ}_{\text{Jodwasserstoff-Amidoanissäure.}} + N_2$$

Auch Chlor, Brom und Jod wirken verändernd auf Diazoanis-Amidoanissäure ein; die entstehenden Producte habe ich jedoch nicht genauer untersucht. Eben so wenig habe ich die Veränderungen, welche sie unter dem Einflusse von Schwefelsäure und Salpetersäure erleidet, verfolgt.

Auch die salpetrige Säure zersetzt die Diazoanis-Amidoanissäure sowohl in Gegenwart von Wasser, wie auch Alkohol. Die in beiden Fällen entstehenden Producte sind jedoch durchaus verschieden.

Verhalten der Diazoanis-Amidoanissäure zu salpetriger Säure in Gegenwart von Alkohol. — Suspendirt man die Doppelsäure in kochendem Alkohol und leitet salpetrige Säure ein, so wird sie rasch unter Stickgasentwickelung gelöst. Die nach dem Abdestilliren des Alkohols als Rückstand verbleibende Säure, durch Umkrystallisiren von einem gleichzeitig auftretenden harzartigen Körper befreit, krystallisirt in Prismen, welche alle Eigenschaften der gewöhnlichen Anissäure besitzen. Das nachstehend analysirte Silbersalz wurde durch Versetzen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber als weifser krystallinischer Niederschlag erhalten.

0,3907 Grm. bei 100° getrocknet hinterliefsen nach dem Glühen 0,1625 Grm. Ag = 41,6 pC.

Berechnet $C_{16}H_7AgO_6$	Gefunden
Ag 41,7	41,6.

Die Bildung der Anissäure geschieht nach folgender Gleichung :

$$\underbrace{C_{32}H_{15}N_3O_{12}}_{\text{Diazoanis-Amido-anissäure}} + NO_3 + HO + 2\underbrace{(C_4H_6O_2)}_{\text{Alkohol}}$$

$$= 2\underbrace{(C_{16}H_8O_8)}_{\text{Anissäure}} + 2\underbrace{(C_4H_4O_2)}_{\text{Aldehyd.}} + 4\,HO + N_4.$$

Von dem Verhalten der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure, welche durch salpetrige Säure in Gegenwart von Alkohol in Salylsäure übergeführt wird, weicht also die Diazoanis-Amidoanissäure in so fern ab, als sie unter den gleichen Bedingungen sich in die mit der gewöhnlichen Anissäure absolut identische Verbindung umwandelt. — Das Verhalten der Diazoanis-Amidoanissäure zu salpetriger Säure bei Gegenwart von Wasser habe ich nicht näher verfolgt; ich habe mich nur überzeugt, dafs unter den sich bildenden Producten keine Anissäure sich findet.

Verhalten der Diazoanis-Amidoanissäure zu Alkalien. — Wird Diazoanis-Amidoanissäure in wässerigen Alkalien aufgelöst und die entstandene gelbe Lösung längere Zeit gekocht, so sieht man dieselbe bald eine tief braunrothe Farbe annehmen, während sich fortwährend Bläschen von Stickgas entwickeln. Nach Beendigung der Gasentwickelung verdampft man bis beinahe zur Trockne und versetzt dann mit Essigsäure. Sofort entsteht ein voluminöser Niederschlag, welcher neben einer rothbraunen amorphen Substanz noch eine in weifsen Nadeln anschiefsende Säure enthält. Beide Körper werden am besten dadurch getrennt, dafs man den trockenen Niederschlag mit Aether behandelt, welcher fast nur die weifse Säure aufnimmt, den rothen Körper aber ungelöst

läfst. In Folge mehrerer früheren Beobachtungen war es leicht, die durch Aether ausziehbare Säure als Amidoanissäure zu erkennen, während die rothe Substanz, wenigstens was die physikalischen Eigenschaften ausweisen, sich als identisch mit dem Körper herausstellte, welcher durch Einwirkung von Salzsäure auf die Doppelsäure neben Salzsäure-Amidoanissäure entsteht und nach der Formel $C_{16}H_7O_7$ zusammengesetzt ist. Die Identität der weifsen krystallisirbaren Säure mit Amidoanissäure wurde nicht allein durch die Krystallform und das Verhalten gegen salpetrige Säure, sondern auch durch die Analyse eines, als weifsen amorphen Niederschlag erhaltenen Silbersalzes dargethan.

0,4545 Grm. bei 100° getrocknet hinterliefsen beim Glühen 0,1795 Grm. Ag = 39,7 pC.

Berechnet $C_{16}H_6(NH_2)AgO_6$	Gefunden
Ag 34,4	34,7.

Die besprochene Umsetzung ist demnach derjenigen analog, welche die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure unter denselben Bedingungen erfährt; sie vollendet sich nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{32}H_{15}N_3O_{13}}_{\text{Diazoanis-Amido-anissäure}} + HO = \underbrace{C_{16}H_9NO_6}_{\text{Amidoanis-säure}} + \underbrace{C_{16}H_7O_7}_{\text{Rother Körper.}} + N_2$$

Die eigenthümliche Zersetzung, welche die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure beim Erhitzen erleidet, scheint auch bei der Diazoanis-Amidoanissäure einzutreten, wenn man sie trocken einer Temperatur von 180° aussetzt. Allerdings habe ich in dieser Beziehung mit der freien Säure keinen quantitativen Versuch angestellt, allein die Menge Stickstoff, welche aus einer bestimmten Menge Diazoanis-Amidoanissäureäthyläther beim Erhitzen auf 200° erhalten wird, deutet an, dafs sich die Verbindung bei dieser Temperatur ähnlich wie die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure spaltet.

0,467 Grm. diazoanis-amidoanissaures Aethyloxyd über Schwefelsäure getrocknet gaben beim Erhitzen auf 200° 25 CC. N von 0° und 760^{mm} Druck, welche 0,031414 Grm. wiegen = 6,73 pC. Wenn die nach der Formel:

$$2 \cdot C_4H_5O \cdot \left\{\begin{matrix} C_{16}H_5N_2O_5 \\ C_{16}H_6(NH_2)O_5 \end{matrix}\right\}$$

zusammengesetzte Verbindung zwei Atome Stickstoff verliert, so müssen 6,98 pC. erhalten werden.

Die eben beschriebenen Versuche mögen genügen, um die nahen Beziehungen darzuthun, welche zwischen der Diazoanis-Amidoanissäure und der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure bestehen. In der That giebt es kaum zwei zu ein und derselben Klasse gehörige Körper, welche eine gröfsere Uebereinstimmung, sowohl in den physikalischen Eigenschaften, als in dem chemischen Verhalten bieten. Diese Analogie, welche die Diazoanis-Amidoanissäure mit ihrem Repräsentant aus der Benzoëgruppe zeigt, findet aber noch in höherem Grade bei den nachfolgenden Verbindungen statt, so dafs es nur eine Copie von einem gegebenen Musterbilde nehmen hiefse, wollte ich von diesen eine gleich detaillirte Beschreibung geben.

Diazotoluyl-Amidotoluylsäure.

$$2\,HO \cdot \left\{\begin{matrix} C_{16}(H_5N_2)O_3 \\ C_{16}(H_6[NH_2])O_3 \end{matrix}\right\}$$

Die Darstellung dieser Verbindung aus Amidotoluylsäure*) ist dieselbe, wie die der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure.

---

*) Die Amidotoluylsäure wurde aus der Noad'schen Toluylsäure gewonnen. Ich betrachte noch immer diese durch Oxydation des Cymens mit Salpetersäure dargestellte Verbindung, trotz der

Unter den nämlichen Vorsichtsmafsregeln wie dort, läfst man entweder die freie salpetrige Säure auf eine alkoholische Lösung von Amidotoluylsäure einwirken, oder man behandelt diese mit einem Aether der salpetrigen Säure. Auch hier scheidet sich alsbald unter denselben Erscheinungen wie bei der Darstellung der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure die neue Verbindung in kleinen gelben Krystallen aus, welche man von der Mutterlauge trennt und dann durch Waschen mit heifsem Alkohol vollständig reinigt. Die so zur Analyse vorbereitete und im Wasserbade getrocknete Substanz gab Zahlen, welche die anticipirte Formel bestätigen.

I. 0,2044 Grm. mit einer Mischung von Kupferoxyd und chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,4555 Grm. C_2O_4 = 60,78 pC. C und 0,0943 Grm. HO = 5,12 pC. H.

II. 0,244 Grm. gaben 25,7 CC. Stickstoff von 0° und 760^{mm} Druck = 0,032294 Grm. = 13,23 pC.

	Berechnet		Gefunden
C_{22}	192	61,34	60,78
H_{15}	15	4,79	5,12
N_3	42	13,42	13,23
O_8	64	20,45	—
	313	100,00.	

---

von Strecker und Möller (diese Annalen CXIII, 67) gegen diese Ansicht geltend gemachten Gründe, als die wahre homologe Säure der Benzoësäure. Denn obwohl diese Chemiker auf Grund der Beobachtungen, welche sie über den Schmelzpunkt und die Krystallform an der von ihnen entdeckten Toluylsäure machten, sie als wirklich homolog mit der Benzoësäure glaubten ansprechen zu müssen, so spricht doch das Verhalten ihrer Toluylsäure gegen einige Oxydationsmittel, wodurch sie in Bittermandelöl übergeführt wird, eben so sehr gegen diese Annahme. Die mannigfachen Derivate der von Noad entdeckten Toluylsäure, welche ich Gelegenheit hatte darzustellen, und welche den entsprechenden Abkömmlingen der Benzoësäure bis zum Verwechseln ähnlich sind, möchten ebenfalls dazu beitragen, derselben ihre frühere Stellung im Systeme zu bewahren.

Die Bildung der Diazotoluyl-Amidotoluylsäure vollendet sich demgemäfs nach folgender Gleichung :

$$\underbrace{C_{32}H_{18}N_2O_8}_{\text{Zwei Atome Amido-toluylsäure}} + NO_3 = \underbrace{C_{32}H_{15}N_3O_8}_{\text{Diazotoluyl-Amido-toluylsäure.}} + 3\,HO$$

Sie krystallisirt in gelben mikroscopischen Prismen, welche sich von den Krystallen der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure durch ihre bedeutendere Gröfse unterscheiden. In Wasser, sowie in Alkohol und Aether ist sie unlöslich, Säuren lösen sie unter Zersetzung, die Alkalien aber ohne Veränderung. Auf dem Platinblech erhitzt verpufft sie und verbrennt schliefslich mit rufsender Flamme. Sie hat weder Geschmack noch Geruch.

Ueber die Salze der Diazotoluyl-Amidotoluylsäure habe ich nur qualitative Beobachtungen gemacht, da ein genaueres Studium derselben wenig lohnend zu sein schien; denn abgesehen von der Kostbarkeit des Materials sind sie nur Wiederholungen der correspondirenden Salze aus der Benzoëgruppe.

Diazotoluyl-amidotoluylsaures Kali bildet eine leicht in Wasser lösliche krystallinische Masse. Aehnlich ist das Natron- und Ammoniaksalz. Besonders letzteres wird beim Kochen seiner wässerigen Lösung leicht zersetzt. Diazotoluyl-amidotoluylsaurer Baryt, durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum dargestellt, ist ein gelblicher, in Wasser und Alkohol unlöslicher Niederschlag. Diazotoluyl-amidotoluylsaures Silber ist ebenfalls ein Niderschlag, welcher wegen seiner gelatinösen Beschaffenheit sich nur schwer von der Mutterlauge trennen läfst.

Die Umsetzungen, welche die Diazotoluyl-Amidotoluylsäure unter dem Einflusse der Reagentien erleidet, sind ebenfalls nur qualitativ geprüft worden, auch sie sind treue Nachbilder der bei der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure be-

schriebenen Erscheinungen. So verwandelt sich dieselbe durch Salpetersäure in eine gelbe krystallisirbare, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Säure, welche höchst wahrscheinlich homolog mit der Trinitrooxybenzylensäure ist. Salpetrige Säure verwandelt die in Wasser vertheilte Verbindung in Derivate der Oxytoluylsäure, während die in Alkohol vertheilte Doppelsäure in eine stickstofffreie Verbindung übergeführt wird, welche voraussichtlich die der Salzsäure homologe Säure ist.

Salzsäure bildet, indem zwei Atome derselben mit einem Atom Diazotoluyl-Amidotoluylsäure in Wechselwirkung treten, Chlortoluylsäure und Salzsäure-Amidotoluylsäure, während Stickgas entweicht. Analoge Zersetzungen bewirken Brom- und Jodwasserstoffsäure. Die durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure neben Jodwasserstoff-Amidotoluylsäure entstehende Jodtoluylsäure krystallisirt nach vollständiger Reinigung in weifsen zarten Blättchen oder Nadeln, welche sich schwer in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether lösen. Sie zeigt grofse Aehnlichkeit mit Jodbenzoësäure.

0,2105 Grm. bei 100° getrocknet und mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,2835 Grm. C_2O_4 = 36,73 pC. C und 0,0542 Grm. HO = 2,86 pC. H.

Diese Zahlen bestätigen die Formel $C_{16}H_7JO_4$.

	Berechnet		Gefunden
C_{16}	96	36,64	36,73
H_7	7	2,67	2,86
J	127	48,48	—
O_4	32	12,21	—
	262	100,00.	

Die Jodwasserstoff-Amidotoluylsäure ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt in weifsen Nadeln. Sie besitzt die Formel $C_{16}H_9NO_4$, HJ.

Diazocumin-Amidocuminsäure.

$$2\,HO \cdot \left\{ \begin{matrix} C_{20}(H_9N_2)O_3 \\ C_{20}(H_{10}[NH_2])O_3 \end{matrix} \right\}$$

Die Diazocumin-Amidocuminsäure ist unter allen den beschriebenen Verbindungen am schwierigsten zu erhalten. Ihre Darstellung gelingt am besten, wenn man die in einer Probirröhre befindliche alkoholische Lösung der Amidocuminsäure durch Eis abkühlt und dann salpetrige Säure einleitet, wobei man übrigens mit der gröfsten Sorgfalt einen Ueberschufs der salpetrigen Säure vermeiden mufs. Am besten unterbricht man die Zufuhr derselben, sobald die Lösung durch sich ausscheidende Krystalle sich zu trüben beginnt. Bei ruhigem Stehen setzt sich dann die ganze Quantität der gebildeten neuen Verbindung ab. Man sammelt dieselbe auf einem Filter und reinigt sie durch Waschen mit kaltem Alkohol. Nachher über Schwefelsäure getrocknet gab sie bei der Analyse nachfolgende Zahlen:

0,2259 Grm. mit einer Mischung von Kupferoxyd und chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,5477 Grm. C_2O_4 = 64,91 pC. C und 0,1356 Grm. HO = 6,66 pC. H.

Diese Zahlen entsprechen der aufgestellten Formel: $C_{40}H_{23}N_3O_8$.

	Berechnet		Gefunden
C_{40}	240	65,04	64,91
H_{23}	23	6,24	9,66
N_3	42	11,38	—
O_8	64	17,34	—
	369	100,00.	

Die Diazocumin-Amidocuminsäure krystallisirt in gelben mikroscopischen Prismen oder Blättchen. Sie ist beinahe unlöslich in kaltem Alkohol, ganz unlöslich in Wasser. Unter allen den beschriebenen analog zusammengesetzten Verbindungen ist sie bei Weitem die unbeständigste und wird schon

beim Kochen mit Alkohol unter Stickgasentwickelung zersetzt. Im übrigen zeigt sie die characteristischen Reactionen der früher beschriebenen Doppelsäuren.

Diazocumin-amidocuminsaurer Baryt bildet nach dem Trocknen ein gelblichweifses amorphes Pulver.

Diazocumin-amidocuminsaures Silber fällt beim Versetzen der kalten ammoniakalischen Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber als gelbe amorphe Masse nieder.

Anhang.

Bei Beschreibung der Darstellung der verschiedenen Doppelsäuren ist stets darauf aufmerksam gemacht worden, dafs es nothwendig sei, die Bildung derselben möglichst in der Kälte vorzunehmen und, soweit es angehe, einen Ueberschufs von salpetriger Säure zu vermeiden. Durch die Veränderungen, welche die Doppelsäuren, namentlich wenn sie in kochendem Alkohol vertheilt sind, durch die salpetrige Säure erleiden, ist zum Theil schon klar geworden, inwiefern ein Ueberschufs der letzteren der Erzielung einer möglichst grofsen Ausbeute hinderlich sein kann. Die Bildung der der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure analogen Säuren erfolgt aber gar nicht, wenn man sogleich eine *grofse* Menge überschüssige salpetrige Säure auf eine heifse alkoholische Lösung der Amidosäure einwirken läfst. In diesem Falle verläuft die Reaction in ganz anderer Weise, nämlich so, dafs die in der Amidosäure anzunehmende Atomgruppe NH_2 einfach durch ein Atom Wasserstoff substituirt wird, unter Entbindung von Stickgas und gleichzeitiger Bildung von Wasser und Aldehyd, wie folgende Gleichung ausdrückt:

$$\underbrace{C_{16}H_7(NH_2)O_6}_{\text{Amidoanissäure}} + NO_3 + \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}}$$

$$= \underbrace{C_{16}H_8O_6}_{\text{Anissäure}} + \underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd.}} + 3\,HO + N_2.$$

Man bewirkt diese Zersetzung durchgehends am Besten in der Weise, dafs man in zuvor mit salpetriger Säure gesättigten und dann zum Sieden erhitzten Alkohol eine ebenfalls kochende alkoholische Lösung der Amidosäure einträgt und dann noch in die siedende Mischung einen andauernden Strom salpetrige Säure leitet.

Man bemerkt hierbei in der Regel, dafs die Mischung eine braunrothe Farbe annimmt, während eine lebhafte Entbindung von Stickstoff sich zeigt, welche so lange andauert, bis jede Spur Amidosäure zersetzt ist. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so entfernt man den überschüssigen Alkohol durch Destillation und reinigt die gewöhnlich röthlich gefärbte rückständige Säure durch Umkrystallisiren, Sublimation u. s. w.

Alle Amidosäuren, welche ich bis jetzt zu prüfen Gelegenheit hatte, lassen sich auf diese Weise in eine Säure überführen, welche entweder isomer oder identisch mit derjenigen ist, aus welcher die Amidosäure durch Nitrirung und nachherige Reduction der nitrirten Säure entstanden gedacht werden kann, wie sich in nachstehenden Formeln ausspricht:

$C_{16}H_8O_6$	$C_{16}\left(\begin{matrix}H_7\\NO_4\end{matrix}\right)O_6$	$C_{16}\left(\begin{matrix}H_7\\NH_2\end{matrix}\right)O_6$	$C_{16}H_8O_6$
Anissäure	Nitranissäure	Amidoanissäure	Anissäure
$C_{14}H_6O_4$	$C_{14}\left(\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}\right)O_4$	$C_{14}\left(\begin{matrix}H_5\\NH_2\end{matrix}\right)O_4$	$C_{14}H_6O_4$
Benzoësäure	Nitrobenzoësäure	Amidobenzoësäure	Salylsäure
$C_{12}\left(\begin{matrix}H_4\\(NO_4)_2\end{matrix}\right)O_2$	$C_{12}\left(\begin{matrix}H_3\\(NO_4)_3\end{matrix}\right)O_2$	$C_{12}\left(\begin{matrix}H_3\\(NO_4)_2\\NH_2\end{matrix}\right)O_2$	$C_{12}\left(\begin{matrix}H_4\\(NO_4)_2\end{matrix}\right)O_2$ *)
Dinitrophenylsäure	Trinitrophenylsäure	Amidinitrophenylsäure	Dinitrophenylsäure.

*) Vgl. diese Annalen CXIII, 209.

Nach obigem Verfahren *) lassen sich mit Leichtigkeit Verbindungen darstellen, welche sonst nur mit grofser Mühe in reinem Zustande zu gewinnen sind. Es ist allgemein bekannt, welche Schwierigkeit es hat, die Anissäure frei von Nitranissäure zu erhalten, wenn man dieselbe nach der gewöhnlichen Methode durch Behandlung des Anisöles mit Salpetersäure darzustellen versucht. Man vermeidet diese Schwierigkeit, wenn man geradezu das Anisöl durch Kochen mit starker Salpetersäure in Nitranissäure verwandelt und dann die aus letzterer durch Reduction erzeugte Amidoanissäure nach der oben angegebenen Vorschrift in Anissäure überführt. Nach vollständiger Reinigung durch Krystallisation zeigt sich dieselbe als absolut identisch mit der gewöhnlichen Anissäure.

Eben so gewährt jene Reaction eine höchst einfache Darstellungsmethode für die von Kolbe und Lautemann beschriebene Salylsäure. Man hat nur nöthig, die Amidobenzoësäure in der angegebenen Weise durch salpetrige Säure zu zersetzen, um sie fast vollständig in Salylsäure umzuwandeln, welche man dann weiter, am besten durch Sublimation und nachheriges Umkrystallisiren aus Wasser, reinigt. Die so entstehende Verbindung hat alle die Eigenschaften, welche der durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Diazobenzoë-Amidobenzoësäure entstehenden stickstofffreien Säure zukommen (vgl. S. 33).

Sie gab so dargestellt nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei der Analyse nachstehende Zahlen :

---

*) Natürlich wird diese Reaction auch zur Entdeckung neuer Körper Veranlassung geben. Ich bin im Augenblick damit beschäftigt, sie zur Zersetzung der Amide zweibasischer Säuren anzuwenden.

0,2807 Grm. gaben mit einer Mischung von Kupferoxyd und chromsaurem Blei verbrannt 0,7008 Grm. C_2O_4 = 68,1 pC. C und 0,1252 Grm. HO = 4,96 pC. H.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_{14}H_6O_4$:

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	84	68,85	68,10
H_6	6	4,92	4,96
O_4	32	26,23	—
	122	100,00.	

Das durch Vermischen der Lösung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber als weifser krystallinischer Niederschlag erhaltene Silbersalz gab nach dem Trocknen bei 100° nachfolgende Silberprocente :

0,4235 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,1998 Grm. Ag = 47,18 pC.

Berechnet $C_{16}H_5AgO_4$	Gefunden
Ag 47,16	47,18.

Zur Gewinnung der Salylsäure kann man zweckmäfsig auch die alkoholische Mutterlauge verwenden, aus welcher die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure bei ihrer Darstellung niederfiel. Sie enthält je nach Umständen eine gröfsere oder geringere Menge Salylsäure, welche in diesem Falle entweder nach der vorher besprochenen Reaction sich direct aus Amidobenzoësäure gebildet hat, oder auch durch weitere Einwirkung der salpetrigen Säure auf schon gebildete Diazobenzoë-Amidobenzoësäure entstanden sein kann.

Eben so erhält man bei Darstellung der Diazoanis-Amidoanissäure in der Regel eine grofse Menge Anissäure als Nebenproduct, welche nach dem Verdampfen der Mutterlauge durch öfteres Umkrystallisiren zu reinigen ist.

Weshalb durch die besprochene Reaction sich die Amidoanissäure in wirkliche Anissäure verwandelt, die Amidobenzoësäure dagegen in die mit der gewöhnlichen Benzoë-

säure isomere Salylsäure übergeht, davon läfst sich zur Zeit ein Grund nicht angeben.

Aus obigen Versuchen erhellt, dafs die Producte, welche bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidosäuren aus der Klasse der aromatischen Säuren entstehen, verschieden sind, je nach den Bedingungen, unter welchen die Reaction sich vollzieht, wie durch nachstehende allgemeine Gleichungen ausgedrückt wird :

I. $\underbrace{C_nH_{n-7}NO_4}_{\text{Formel der Amidobenzoësäure u. ihrer Homologen}} + NO_3 = \underbrace{C_nH_{n-8}O_6}_{\text{Oxysäure.}} + HO + N_2.$

II. $\underbrace{C_nH_{n-7}NO_4}_{\text{Amidosäuren}} + NO_3 + \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}}$

$= \underbrace{C_nH_{n-8}O_4}_{\text{Allgemeine Benzoësäureformel}} + \underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd.}} + 3\,HO + N_2.$

III. $\underbrace{2\,(C_nH_{n-7}NO_4)}_{\text{Amidosäuren}} + NO_3 = \underbrace{C_{2n}H_{2n-(14+5)}N_2O_8}_{\text{Doppelsäuren.}} + 3\,HO.$

Am Schlusse dieser Abhandlung sei es mir vergönnt, dem Herrn Professor Kolbe zu Marburg und dem Herrn Professor Hofmann zu London meinen Dank für die Unterstützung auszusprechen, welche sie mir bei dieser Arbeit gewährten und für die Bereitwilligkeit, mit welcher sie mir ihre Laboratorien zur Ausführung derselben zur Verfügung stellten.

Ueber die Zersetzung einiger Aldehyde bei der Einwirkung des caustischen Kalks;

von *Rudolph Fittig.*

Ueber die Zersetzungsproducte, welche aus den zur Reihe der fetten Säuren gehörenden Aldehyden bei der Einwirkung starker alkalischer Basen entstehen, wissen wir bis jetzt so gut wie Nichts. Ich stellte in dieser Hinsicht einige Versuche an, wählte aber dazu anstatt des gewöhnlichen Aldehyds einige Glieder derselben Reihe mit höherem Kohlenstoffgehalt, das Valeraldehyd und das Oenanthol, und anstatt des Kali's den in ähnlicher Weise aber weniger energisch wirkenden Kalk, weil ich hoffen durfte, dafs auf diese Weise eine allzu tiefgreifende Zersetzung und die Bildung harzähnlicher Producte vermieden werden würde.

I. *Valeraldehyd.*

Das Valeraldehyd, welches zu diesen Versuchen angewandt wurde, war nach der von Guthrie und Kolbe*) angegebenen Vorschrift dargestellt. Da es aber darauf ankam, das Aldehyd absolut rein und besonders frei von jeder Spur Fuselöl zu erhalten, so wurde das valeralschwefligsaure Natron nach dem Abpressen in heifsem Wasser gelöst, das sich abscheidende Oel sorgfältig entfernt und die heifse Lösung durch ein mit Wasser stark befeuchtetes Filtrum filtrirt. Auf diese Weise wurde eine vollständig homogene Flüssigkeit erhalten, welche keine Spur eines ölförmigen Körpers mehr enthielt. Die beim Erkalten aus dieser Lösung sich abscheidenden Krystalle wurden von neuem zwischen Papier geprefst und

*) Diese Annalen CIX, 297.

dann erst mit kohlensaurem Natron zersetzt. Das so erhaltene Valeraldehyd siedete zwischen 96 und 98°.

Um die Einwirkung des caustischen Kalks zu untersuchen, wurde gut gebrannter Marmor in kleinen Digerirflaschen mit so viel Aldehyd übergossen, dafs eine dicke breiartige Masse entstand. Nach 6- bis 7wöchentlichem Stehen wurde diese der Destillation unterworfen und dadurch ein schwach gelblich gefärbtes Oel erhalten, welches nur noch eine geringe Menge Valeraldehyd enthielt. Zu demselben Resultate gelangte ich, als ich das Gemisch von Kalk und Aldehyd nur wenige Stunden im Wasserbade von 100° erhitzte, das anfangs in geringer Menge übergehende Aldehyd zurückgofs und sodann über stärkerem Feuer aus dem Sandbade abdestillirte. Der Zeitersparnifs wegen wurde meistens nach dieser letzteren Methode verfahren.

Das rohe Destillat liefs sich aufserordentlich schwer entwässern, da es Chlorcalcium in grofser Menge löste. Durch langes Stehen über trockenem kohlensaurem Kali wurde es eben so wenig vollständig wasserfrei erhalten, wie bei Anwendung von getrocknetem Blutlaugensalz. Ich mufste defshalb versuchen, die letzten Spuren von Wasser bei der fractionirten Destillation zu entfernen, welche dadurch aber wesentlich erschwert wurde.

Bei der ersten Destillation ging das rohe Oel zwischen 90 und 250° über. Durch sehr lange fortgesetzte Fractionirung gelang es mir, aus demselben drei von einander verschiedene Substanzen mit verschiedenen Siedepunkten abzuscheiden. Das am niedrigsten constant zwischen 130 und 133° siedende Product wurde am Geruch, spec. Gewicht und allen sonstigen Eigenschaften als Amylalkohol erkannt. Die Analyse bestätigte diefs.

0,2667 Grm. gaben 0,661 Grm. Kohlensäure = 0,18027 Grm. C und 0,3153 Grm. Wasser = 0,03503 Grm. H.

	Berechnet		Gefunden
C_5	60	68,2	67,6
H_{12}	12	13,6	13,2
O	16		
	88.		

Die geringe Abweichung der gefundenen Zahlen von den berechneten rührte von einer Spur Wasser her, welche auf keine Weise zu entfernen war.

Zur Bestätigung wurde ein Theil des Destillats mit concentrirter Schwefelsäure gemischt, wodurch eine rothbraun gefärbte Lösung entstand, welche beim Verdünnen mit Wasser farblos wurde und beim Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt ein leicht lösliches Barytsalz gab. Aus diesem wurde das Kalisalz dargestellt und nach dem Umkrystallisiren aus siedendem absolutem Alkohol analysirt.

I. 0,4434 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,4605 Grm. Kohlensäure = 0,1256 Grm. C und 0,2190 Grm. Wasser = 0,02433 Grm. H.

II. 0,2247 Grm. gaben 0,0945 Grm. schwefels. Kali = 0,04236Grm. Ka.

	Berechnet		Gefunden
C_5	60	29,1	28,4
H_{11}	11	5,3	5,3
Ka	39	19,0	18,9
S	32	15,5	
O_4	64	31,1	
	206	100,0.	

Offenbar hatte also der Kalk die Umwandlung des Aldehyds in den entsprechenden Alkohol bewirkt. Diefs führte mich zu der Vermuthung, dafs hier eine ähnliche Zersetzung des Aldehyds stattgefunden habe, wie Cannizzaro*) beim Bittermandelöl durch Einwirkung des weingeistigen Kali's nachgewiesen hat, dafs sich nämlich 2 Atome Valeraldehyd unter Aufnahme von Wasser in Amylalkohol und Valeriansäure nach der Gleichung

*) Diese Annalen LXXXVIII, 129.

$$2\,C_5H_{10}O + H_2O = C_5H_{12}O + C_5H_{10}O_2$$

umgesetzt haben. In der That fand sich auch in dem bei der Destillation zurückgebliebenen Kalk eine beträchtliche Menge von valeriansaurem Kalk. Dieser wurde mit Wasser ausgezogen, die Valeriansäure durch Destillation mit Schwefelsäure abgeschieden, mit Ammoniak neutralisirt und mit salpetersaurem Silber gefällt.

0,276 Grm. des getrockneten Niederschlags gaben 0,142 Grm. Silber = 51,5 pC.

Die Formel $C_5H_9AgO_2$ verlangt 51,7 pC.

Diese Zersetzung des Aldehyds ist um so auffallender, da man eigentlich nicht recht begreift, woher das zu derselben nöthige Wasser genommen wird. Ich glaubte anfangs, dafs dieses Wasser anderen Atomen Aldehyd entzogen und dadurch ein nach der Formel C_5H_8 zusammengesetzter Kohlenwasserstoff gebildet werde, aber ich konnte in den übrigen Destillationsproducten keinen Kohlenwasserstoff nachweisen. Es ist möglich, dafs in dem unter 130° siedenden Theil geringe Mengen davon enthalten sind. Nachdem aber aus diesem Theile durch Schütteln mit saurem schwefligsaurem Natron das unzersetzte Valeraldehyd entfernt war, blieb eine so geringe Menge unverbundenen Oels übrig, dafs eine fractionirte Destillation desselben unmöglich war.

Aus dem über 135° siedenden Theil des rohen Destillats wurden noch zwei constant siedende Producte erhalten.

Das erstere bildet ein zwischen 161 und 164° unzersetzt siedendes, farbloses Liquidum von einem angenehmen, etwas an Valeraldehyd erinnernden Geruch und 0,835 spec. Gewicht bei 14. Bei — 18° blieb es dünnflüssig. Die Analysen ergaben für dieses Product die Formel $C_7H_{14}O$.

I. 0,1982 Grm. gaben 0,534 Grm. Kohlensäure = 0,14564 Grm. C und 0,2197 Grm. Wasser = 0,02441 Grm. H.

II. 0,1995 Grm. gaben 0,5375 Grm. Kohlensäure = 0,14659 Grm. C und 0,2215 Grm. Wasser = 0,02461 Grm. H.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_7	84	73,7	73,5	73,5
H_{14}	14	12,3	12,3	12,3
O	16	14,0		
	114	100,0.		

Diese Verbindung ist demnach isomerisch mit dem Oenanthol, unterscheidet sich aber dadurch wesentlich von demselben, dafs sie sich nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet. Phosphorsuperchlorid wirkte auf dieselbe genau so ein wie auf Oenanthol, nur dafs die Reaction nicht völlig so heftig ist. Bei gelinder Wärme destillirte viel Phosphoroxychlorid ab und es blieb in der Retorte ein fast farbloses Oel. Dieses wurde anhaltend mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und darauf destillirt. Der gröfste Theil ging zwischen 180 und 200° über und dieses Product war im Geruch und allen sonstigen Eigenschaften nicht von dem von Limpricht*) entdeckten Oenanthylenchlorür zu unterscheiden, welches gleichzeitig im hiesigen Laboratorium aus Oenanthol bereitet wurde.

I. 0,3305 Grm. gaben 0,585 Grm. Kohlensäure = 0,15955 Grm. C und 0,216 Grm. Wasser = 0,024 Grm. H.

II. 0,310 Grm. gaben 0,513 Grm. Chlorsilber = 0,12691 Grm. Cl.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	49,7	48,3
H_{14}	14	8,3	7,3
Cl_2	71	42,0	41,0
	169	100,0.	

Die gefundenen Zahlen weichen etwas von den berechneten ab. Offenbar war noch eine sehr geringe Menge einer sauerstoffhaltigen Verbindung als Verunreinigung vorhanden. Bei der geringen Menge, mit welcher ich den Versuch ausführte, war eine weitere Reinigung durch Destillation nicht

*) Diese Annalen CIII, 80.

möglich. Da die Abweichungen aber zu gering sind, um Zweifel an der Identität dieser Verbindung mit dem Oenanthylenchlorür übrig zu lassen, so unterliefs ich die Wiederholung des Versuchs mit gröfseren Mengen. Auch das Oenanthylenchlorür von Limpricht ist schwierig zu reinigen, wenn man mit kleinen Mengen arbeitet, da es sich bei der ersten Destillation genau so wie diese Verbindung schwärzt und bei 200° einen braunen Rückstand in der Retorte zurückläfst.

Das zweite, aus dem höher siedenden Theil des rohen Oeles abgeschiedene Product siedete zwischen 180 und 185°. Es bildete ein wohlriechendes Oel, welches nach jeder erneuerten Destillation schwach gelblich gefärbt war, aber merkwürdiger Weise jedesmal nach kurzem Stehen wieder vollständig farblos und wasserhell wurde. Das spec. Gewicht wurde bei 15° = 0,842 gefunden. Mit sauren schwefligsauren Alkalien ging es keine Verbindung ein. Die Analysen, welche mit diesem Körper ausgeführt wurden, führten zu der Formel $C_6H_{12}O$. Das Unwahrscheinliche dieser Formel besonders in Bezug auf die Zusammensetzung des 20° niedriger siedenden Körpers und der Umstand, dafs die gefundenen und berechneten Werthe im Kohlenstoffgehalt um mehr als ein halbes Procent von einander abwichen (Analysen I bis III), veranlafsten mich, die Destillation von neuem zu beginnen und so lange fortzusetzen, bis ich ein Product erhielt, welches bei jeder abermaligen Destillation vollständig zwischen 182 und 184° überging, und dieses gab jetzt bei der Analyse Zahlen, welche fast vollkommen mit den berechneten übereinstimmten (Analyse IV).

I. 0,2345 Grm. gaben 0,624 Grm. Kohlensäure = 0,17018 Grm. C und 0,252 Grm. Wasser = 0,028 Grm. H.

II. 0,2064 Grm. gaben 0,550 Grm. Kohlensäure = 0,15 Grm. C und 0,2215 Grm. Wasser = 0,02461 Grm. H.

III. 0,2385 Grm. gaben 0,6365 Grm. Kohlensäure = 0,19095 Grm. C und 0,2535 Grm. Wasser = 0,02817 Grm. H.

IV. 0,2182 Grm. gaben 0,5785 Grm. Kohlensäure = 0,15777 Grm. C und 0,233 Grm. Wasser = 0,02589 Grm. H.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_6	72	72	72,6	72,6	72,7	72,1
H_{12}	12	12	11,9	11,9	11,8	11,9
O	16	16				
	100	100.				

Versuche, durch die Bestimmung der Dampfdichte diese Formel zu bestätigen, führten zu keinem Resultat. Offenbar fand bei der hohen Temperatur eine Zersetzung statt, denn das Oel, welches sich beim Erkalten des Ballons condensirte, hatte eine braune Farbe angenommen. Bei zwei Bestimmungen, die mit vollständig reiner Substanz bei 224 und 258° ausgeführt wurden, ergaben sich für die Dichtigkeit die Zahlen 5,833 und 5,711, während die für die Formel $C_6H_{12}O$ berechnete nur 3,565 beträgt. Phosphorsuperchlorid wirkte in der Kälte nur langsam auf diesen Körper ein; bei gelindem Erwärmen fand Zersetzung statt und es destillirte viel Oxychlorid über. In der Retorte blieb ein schwach gelb gefärbtes Oel zurück, welches nach dem Waschen mit Wasser und langem Stehen neben Schwefelsäure und Kalihydrat analysirt wurde. Beim Versuch, es durch Destillation zu reinigen, zersetzte es sich.

0,5925 Grm. gaben 1,118 Grm. Chlorsilber = 0,27658 Grm. = 46,6 pC. Cl.

Die Formel $C_6H_{12}Cl_2$ verlangt 45,8 pC. Cl.

Mehrere Versuche, Aufschluſs über die Constitution der beiden Verbindungen $C_7H_{14}O$ und $C_6H_{12}O$ zu erhalten, blieben erfolglos. Beide gaben beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure und beim Behandeln mit einem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure dickflüssige braune Nitroverbindungen. Bei der Destillation mit chromsaurem

Kali und Schwefelsäure verwandelten sie sich fast vollständig in schwarze theerartige Massen und das übergehende Destillat enthielt keine Säure. Mit concentrirter Schwefelsäure mischten sie sich zu einer rothen Flüssigkeit, welche nach dem Verdünnen mit Wasser und Neutralisiren mit $BaOCO_2$ kein lösliches Barytsalz gab. Die Zersetzung mit Phosphorsuperchlorid, wobei wahrscheinlich die Chlorüre zweisäuriger Alkohole gebildet werden, führte mich anfangs zu der Vermuthung, dafs diese Körper homolog mit den von Wurtz und Bauer dargestellten Glycoläthern sein könnten, aber es gelang mir nicht, durch längeres Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren bei 150° eine Verbindung damit herbeizuführen und auch Ammoniak wirkte nicht darauf ein.

Der über 190° siedende Theil des ersten Destillats war an Quantität ziemlich gering. Es gelang mir nicht, aus demselben ein farbloses, constant siedendes Product abzuscheiden. Die einzelnen von 5 zu 5° aufgefangenen, gelb gefärbten Destillate unterschieden sich nach 10- bis 12maliger Destillation nicht wesentlich in der Quantität von einander. Um einigen Aufschlufs über die Zusammensetzung zu erhalten, analysirte ich das am höchsten siedende, zwischen 245 und 250° aufgefangene Destillat und erhielt Zahlen, welche am besten mit der Formel $C_8H_{14}O$ übereinstimmen (gefunden C 75,8 pC., H 11,6 pC.; berechnet C 76,2 pC., H 11,1 pC.). Ich bin indefs weit entfernt anzunehmen, dafs wirklich ein bestimmter Körper von dieser Zusammensetzung gebildet sei, denn da das Destillat willkürlich und ohne sichere Anhaltspunkte zur Analyse ausgewählt war, konnte es eben so gut ein Gemisch mehrerer Körper sein.

Die erste und wesentlichste Zersetzung des Aldehyds scheint mir die Bildung des Amylalkohols und der Valeriansäure zu sein. Dafs gleichwohl der Alkohol nicht gerade in vorherrschender Menge auftritt, läfst sich leicht erklären,

da dieser ja, wie bekannt, beim Erhitzen mit caustischem Kalk eine weitere Zersetzung erleidet.

II. *Oenanthol.*

Das zu diesen Versuchen benutzte Oenanthol wurde auf gewöhnliche Weise aus Ricinusöl dargestellt und siedete zwischen 150 und 160°.

Bei der Einwirkung des Kalks wurde derselbe Weg eingeschlagen, welcher oben beim Valeraldehyd beschrieben ist. Da offenbar durch die hohe Temperatur, welche zum Abdestilliren des Oeles von dem Kalke erforderlich ist, tiefere Zersetzungen bewirkt werden mufsten, so versuchte ich dasselbe auf andere Weise zu trennen, aber weder der Versuch, den Kalk zu löschen und das Oel mit den Wasserdämpfen abzudestilliren, noch derjenige, das Oel durch Auflösen des Kalks in Salzsäure abzuscheiden, hatte den erwünschten Erfolg. Ich kehrte deshalb zu der Trennungsweise durch einfache Destillation bei hoher Temperatur zurück.

Das erste, schwach gelb gefärbte Destillat wurde zur Entfernung einer geringen Menge unzersetzten Oenanthols wiederholt mit saurem schwefligsaurem Natron geschüttelt und dann mit Wasser gewaschen. Dem Entwässern setzte es dieselbe Schwierigkeit entgegen, wie das aus Valeraldehyd erhaltene Product, indem es wie dieses Chlorcalcium in sehr grofser Menge löste. Weder durch anhaltendes Schütteln und längeres Stehen mit frisch geschmolzenem kohlensaurem Kali, noch durch die fractionirte Destillation war das Wasser vollständig zu entfernen. Nach 30- bis 40maliger Destillation enthielten sämmtliche Destillate noch Spuren von Wasser.

Bei der ersten Destillation stieg das Thermometer allmälig von 80 auf 280°. Das von 80 bis 165° Uebergegangene, welches nahezu ein Drittel des ganzen Oeles ausmachte, bestand aus Kohlenwasserstoffen, die der Reihe C_nH_{2n} ange-

hörten und also dem Elayl homolog waren. Es bot die gröfste Schwierigkeit, diese von einander zu trennen. Nachdem die einzelnen von 5 zu 5° aufgefangenen Destillate wohl 20mal durchdestillirt waren, wurde fast noch nirgends durch eine gröfsere Quantität des Destillats ein Siedepunkt angedeutet. Erst nach abermaliger vieltägiger Fractionirung gelang mir eine Zerlegung in einzelne gröfsere Mengen. Diese wurden dann, jedes einzeln, noch so lange destillirt, bis sie bei jeder abermaligen Destillation vollständig zwischen den angegebenen Graden übergingen. Da sich aber trotzdem noch immer im Halse des Destillationsapparates ein Anflug von Wasser zeigte, welches, wie ich mich überzeugte, bei der Analyse einen Verlust von 2 bis 4 pC. verursachte, so wurde schliefslich noch jedes einzelne Destillat über einem linsengrofsen Stückchen Natrium destillirt. Nach dieser Rectification zeigte jedes Destillat genau denselben Siedepunkt, wie vorher.

Zwischen 95 und 100° ging Oenanthylen über, welches nach Limpricht*) bei 95° siedet.

0,2245 Grm. Substanz gaben 0,7015 Grm. Kohlensäure = 0,19132 Grm. C und 0,283 Grm. Wasser = 0,03144 Grm. H.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	85,7	85,2
H_{14}	14	14,3	14,0
	98	100,0.	

Die Quantität dieses Destillates war viel geringer, als die der höher siedenden.

Das zweite Destillationsproduct siedete zwischen 122 und 125°. Es war wie das Oenanthylen ein farbloses wasserklares, das Licht stark brechendes Liquidum, welches mit

*) Diese Annalen CIII, 85.

hellleuchtender, rufsender Flamme brannte. Das spec. Gewicht wurde bei 20° = 0,737 gefunden.

0,253 Grm. gaben 0,790 Grm. Kohlensäure = 0,2154 Grm. C und 0,318 Grm. Wasser = 0,03533 Grm. H.

	Berechnet	Gefunden
C	85,7	85,2
H	14,3	14,0

Offenbar ist diefs das von Bouis *) durch Destillation von Caprylalkohol mit Schwefelsäure neben Chlorzink dargestellte Caprylen oder Octylen, C_8H_{16}, für welches er den Siedepunkt 125° und das spec. Gewicht 0,723 bei 17° fand. Das von Cahours **) aus der Pelargonsäure erhaltene Octylen, welches den Siedepunkt 106 bis 110° und das spec. Gewicht 0,708 hatte, war wahrscheinlich nicht frei von Oenanthylen.

Das zwischen 144 und 146° siedende Destillat glich im Aeufseren dem vorigen. Es hatte bei 20,5° das specifische Gewicht 0,757.

0,189 Grm. gaben 0,5905 Grm. Kohlensäure = 0,16105 Grm. C und 0,234 Grm. Wasser = 0,026 Grm. H.

	Berechnet	Gefunden
C	85,7	85,2
H	14,5	13,8

Das von Fremy ***) dargestellte Nonylen siedete nach seiner Angabe bei 110°. Dieser Siedepunkt ist aber offenbar zu niedrig für den Kohlenwasserstoff C_9H_{18}, da schon das Octylen nach den mit den meinigen übereinstimmenden Resultaten von Bouis bei 125° siedet.

Zur Bestätigung der Formel C_9H_{18} bestimmte ich von diesem Destillate die Dichtigkeit des Dampfes; da ich indefs nur einige Gramm absolut reiner Substanz besafs, sah ich

*) Ann. chim. et phys. XLIV, 77.

**) Compt. rend. XXXI, 142.

***) Ann. chim. et phys. LXV, 143.

mich gezwungen, einen Ballon von weit geringerer Capacität, als gewöhnlich üblich ist, anzuwenden. Ich sehe übrigens keinen Grund ein, weshalb dadurch die Genauigkeit der Bestimmung beeinträchtigt werden sollte, denn das Gewicht des mit Dampf gefüllten Ballons betrug noch 0,1125 Grm. mehr, als das des Ballons mit Luft, und unsere Wagen gestatten doch noch Bruchtheile eines Milligrammes mit Genauigkeit zu bestimmen.

Ballon mit Luft	12,1495 Grm.
„ „ Dampf	12,262 Grm.
Temperatur beim Wägen .	20°
„ „ Zuschmelzen	199,5°
Inhalt des Ballons	52 CC.
Luft blieb nicht zurück.	

Aus diesen Zahlen ergiebt sich die Dichtigkeit des Dampfes = 4,51; die für die Formel C_9H_{18} berechnete beträgt 4,37.

Der nächstfolgende homologe Kohlenwasserstoff siedete zwischen 163 und 165°. Trotzdem, dafs das Destillat bei jeder abermaligen Destillation vollständig zwischen diesen beiden Graden überging, war es doch noch mit einer sehr geringen Menge der nur wenige Grade höher siedenden sauerstoffhaltigen Substanz verunreinigt, von der es nicht zu trennen war.

0,2185 Grm. gaben 0,6695 Grm. Kohlensäure = 0,1826 Grm. C = 83,6 pC. und 0,266 Grm. Wasser = 0,02955 Grm. H = 13,6 pC.

Die bedeutende Quantität des zwischen 170 und 175° aufgefangenen Destillats zeigte hier ebenfalls einen Siedepunkt an. Durch vielfach wiederholte Destillation wurde ein vollständig zwischen 171 und 173° übergehendes Product erhalten. Dies ist der berechnete Siedepunkt des Oenanthalkohols, aber Analysen, welche mit diesem Destillate ausgeführt wurden, ergaben 3 bis 4 pC. Kohlenstoff mehr, als im Oenanthalkohol enthalten sind. Trotzdem glaubte ich annehmen zu müssen, dafs dieser die Hauptmasse des Destillats ausmache,

aber von einer Reindarstellung mufste ich absehen, da eine vollständige Trennung von dem nur 6 bis 7° niedriger siedenden Kohlenwasserstoff unmöglich war. Ich mufste mich defshalb darauf beschränken, das Vorhandensein des Alkohols auf indirectem Wege zu beweisen. Durch die Darstellung von önanthschwefelsauren Salzen konnte diefs nicht geschehen, weil diese bei der geringen Menge, womit ich operiren mufste, nicht in der zur Analyse nöthigen Reinheit erhalten werden konnten. Das Barytsalz zersetzte sich beim Eindampfen und das aus dem Barytsalz durch Fällen mit kohlensaurem Kali dargestellte Kalisalz konnte von einer Spur überschüssig zugesetztem kohlensaurem Kali nicht befreit werden, da es sich nicht wie die analogen Kalisalze der Aethyl- und Amylschwefelsäure in Alkohol löste. Zu einem günstigeren Resultat führte aber der Versuch, den Oenanthalkohol durch Destillation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure in Oenanthol überzuführen. Das auf diese Weise erhaltene Oel gab sich sofort durch den nicht verkennbaren Geruch als Oenanthol zu erkennen und verband sich vollständig mit saurem schwefligsaurem Natron zu einem Krystallbrei. Diese Krystalle wurden zwischen oft erneuertem Papier stark abgepreſst, und nach dem vollständigen Trocknen über Schwefelsäure analysirt.

0,2435 Grm. gaben 0,0765 Grm. schwefelsaures Natron = 0,02478 Grm. = 10,2 pC. Na.

Die von Bertagnini für dieses Salz aufgestellte und von Mendelejef bestätigte Formel $C_7H_{13}NaSO_8 + 4$ aq. verlangt 9,8 pC. Na.

Ich glaube hiernach das Auftreten des Oenanthalkohols als bewiesen betrachten zu dürfen.

Von dem höher siedenden Theil des rohen Oeles gingen zwischen 175 und 240° nur sehr geringe Mengen über, aber die von 240 bis 280° aufgefangenen Destillate waren an

Quantität wieder bedeutender. Beim Erkalten erstarrten sie sämmtlich zu einer Krystallmasse. Sie wurden deshalb zusammengeschüttet und bei möglichst niedriger Temperatur zwischen Papier stark abgepreſst, hierauf aus Weingeist umkrystallisirt, durch Stehen über Schwefelsäure getrocknet und sodann von neuem destillirt. Der Siedepunkt blieb jetzt constant zwischen 253 und 254°. Der Schmelzpunkt lag bei 30,5°. Offenbar waren diese Krystalle das von v. Uslar und Seekamp *) dargestellte Oenanthaceton, dessen abgelesener Siedepunkt von ihnen bei 255° und dessen Schmelzpunkt bei 30° beobachtet wurde. Eine Analyse der Krystalle bestätigte dieſs.

0,2485 Grm. gaben 0,718 Grm. Kohlensäure = 0,19582 Grm. C und 0,295 Grm. Wasser = 0,03278 Grm. H.

	Berechnet		Gefunden
C_{13}	156	78,8	78,8
H_{26}	26	13,1	13,2
O	16	8,1	
	198	100,0	

Es leuchtet ein, daſs das Oenanthaceton, welches in verhältniſsmäſsig groſser Menge erhalten wurde, ein secundäres Zersetzungsproduct des zunächst gebildeten önanthsauren Kalks ist. Wenn bei der ersten Destillation nicht zu stark erhitzt wurde, so konnte mit Wasser aus der rückständigen Kalkmasse auch in der That eine beträchtliche Menge önanthsauren Kalks ausgezogen werden. Um die Oenanthsäure direct nachzuweisen, wurde der wässerige Auszug mit Schwefelsäure destillirt, das übergegangene Oel mit Ammoniak neutralisirt und mit Silberlösung gefällt.

0,436 Grm. des bei 100° getrockneten Niederschlags gaben 0,1995 Grm. metallisches Silber = 45,8 pC.

*) Diese Annalen CVIII, 179.

Die Formel des önanthsauren Silbers verlangt 45,6 pC. Silber.

Die hauptsächlichste Zersetzung des Oenanthols bei der Einwirkung des caustischen Kalks stimmt also vollständig mit derjenigen überein, welche das Valeraldehyd unter gleichen Umständen erleidet, indem es in den entsprechenden Alkohol und die Säure nach der Gleichung:

$$2\,C_7H_{14}O + H_2O = C_7H_{16}O + C_7H_{14}O_2$$

zerlegt wird. Das zu dieser Reaction nöthige Wasser wird anderen Atomen Aldehyd entzogen und dadurch eine Reihe von Nebenproducten gebildet. Die Zusammensetzung dieser Nebenproducte hängt von der Temperatur ab, welche zum Abdestilliren der gebildeten Producte erforderlich ist. Beim Valeraldehyd treten hauptsächlich sauerstoffhaltige Körper mit höherem Kohlenstoffgehalt als das Aldehyd auf, während beim Oenanthol die hohe Temperatur die Bildung von Kohlenwasserstoffen veranlafst. Das Auftreten einer ganzen Reihe von Kohlenwasserstoffen mit verschiedenen Atomgewichten kann keineswegs seltsam erscheinen, da es ja bekannt ist, dafs beim Erhitzen fettsaurer Salze mit überschüssigem Natronkalk ebenfalls neben dem Kohlenwasserstoff mit demselben Kohlenstoffgehalt wie die Säure, jedesmal eine Anzahl anderer Glieder derselben homologen Reihe gebildet werden.

Laboratorium in Göttingen, Juli 1860.

Ueber das Saligenin;

von *Fr. Beilstein* und *F. Seelheim.*

Die Glycole bilden jetzt eine scharf bestimmte Gruppe chemischer Verbindungen, doch sind nur die aus der Reihe der fetten Säuren genauer untersucht; ein Glycol aus der Reihe der aromatischen Säuren ist nicht bekannt, denn eine vorläufige Anzeige *) eines solchen Körpers erwies sich als verfrüht. **) — Aus Analogie konnte man hoffen, aus dem Benzylalkohol C_7H_8O den zweibasischen Kohlenwasserstoff C_7H_6 nach ähnlichen Methoden zu erhalten, wie das Elayl aus dem Aethylalkohol. Durch Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Benzylalkohol hat Cannizzaro in der That einen harzigen Körper erhalten, dem er die Formel C_7H_6 gab. Durch Behandlung mit Brom hätte daraus das Bromür $C_7H_6Br_2$ entstehen müssen, welches mit Silbersalzen behandelt Aether des Benzoglycols liefern müfste, die mit den Benzoläthern von Wicke und Engelhardt isomer, aber beim Verseifen mit Alkalien den Benzoglycol $C_7H_8O_2$ hätten geben müssen. Ein Körper von solcher Zusammensetzung ist aber das Saligenin, und es war defshalb nicht unmöglich, auf dem angegebenen Wege das Saligenin und folglich auch seine Derivate künstlich darzustellen. Das einfache Zerfallen des Saligenins $C_7H_8O_2$ in Saliretin C_7H_6O und H_2O, sowie die aus ihm entstehende zweibasische Salicylsäure sprechen ebenfalls zu Gunsten der obigen Ansicht. — Wir haben diesen Versuch angestellt. Benzylalkohol wurde nach der Methode von Cannizzaro aus Chlorbenzyl (Chlortoluol) dar-

*) Diese Annalen CI, 291.

**) Daselbst CII, 368.

gestellt und durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt. Es schied sich sofort der harzige Körper ab, der gewaschen, getrocknet und dann der Einwirkung des Broms ausgesetzt wurde. Das Brom wirkte heftig darauf ein, es entwichen Ströme von Bromwasserstoffsäure; bei näherer Prüfung ergab sich aber, dafs die Zersetzung weiter gegangen und dafs Substitutionsproducte entstanden waren. Benzoësaures Silber schien darauf einzuwirken, da aber nur harzartige nicht flüchtige Verbindungen entstanden, mufsten wir von der weiteren Untersuchung abstehen. — Es blieb nur noch übrig, zu versuchen, ob nicht aus dem Saligenin ein Chlorür $C_7H_6Cl_2$ sich darstellen liefs, welches dann zur Darstellung zweisäuriger Aether dienen könnte. Leider haben unsere Versuche das gewünschte Resultat nicht gegeben; wir wollen dieselben jedoch mittheilen, da sie mehrere Reactionen des Saligenins kennen lehren.

Das Saligenin wurde nach der Vorschrift von Piria *) dargestellt, der wir nichts hinzuzufügen haben. Um dasselbe vollkommen weifs zu erhalten, krystallisirt man es am besten aus Benzol um; die heifs bereitete Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer festen Krystallmasse. Es bleiben nur geringe Mengen in Lösung, da bei 18° ein Theil Saligenin 52,5 Theile Benzol zur Lösung braucht. In siedendem Benzol ist es bedeutend löslicher. Das spec. Gewicht des Saligenins, in einer kalt gesättigten Lösung in Benzol bestimmt, ergab sich bei 25° = 1,1613. Das spec. Gewicht des bei 150° getrockneten Saliretins ergab sich (in Wasser bestimmt) bei 25° = 1,1161.

Phosphorchlorid wirkt auf trockenes Saligenin äufserst heftig ein. Setzt man zu zwei Molecülen Phosphorchlorid

*) Diese Annalen LVI, 37.

allmälig ein Molecül Saligenin hinzu, so wird letzteres sofort erhitzt. Es schmilzt und verwandelt sich augenblicklich in ein rosenrothes Harz. Es entweichen Salzsäure und Phosphoroxychlorid. Erhitzt man, wenn alles Saligenin eingetragen ist, weiter, so destillirt eine grofse Menge Phosphorchlorid ab, ohne dafs das Harz merklich angegriffen zu werden scheint. Bei zu starkem Erhitzen wird es verkohlt. Offenbar war also nur ein Molecul Phosphorchlorid in Wechselwirkung getreten, indem das Saligenin sich in Saliretin und Wasser zersetzt hatte.

$$C_7H_8O_2 + PCl_5 = C_7H_6O + POCl_3 + 2\,HCl.$$

Um das auf diese Weise entstehende Saliretin in möglichst reinem Zustande zu erhalten, wiederholten wir den Versuch, indem wir auf ein Mol. Saligenin nur ein Mol. Phosphorchlorid anwendeten. Das rothe Harz wurde fein zerrieben, mit Wasser gewaschen und bei 130° getrocknet, bis das Gewicht constant blieb.

0,1875 Grm. gaben 0,4855 Grm. Kohlensäure und 0,0930 Grm. Wasser.

0,4420 Grm. gaben 0,0410 Grm. Chlorsilber.

	Gefunden	Saliretin			
C	70,61	C_7	79,24	C_7	52,1
H	5,51	H_6	5,66	H_6	3,8
Cl	2,29	O	15,10	Cl_2	44,1
O	21,59		100,00		100,0.
	100,00				

Offenbar hat sich also Saliretin gebildet; nebenbei war aber auch eine geringe Menge einer Chlorverbindung entstanden, von der wir das Saliretin nicht zu befreien vermochten.

Wie schon oben angeführt widersteht das Saliretin wegen seiner harzigen Beschaffenheit sehr der Einwirkung des Chlorphosphors; da aber die Bildung eines Chlorürs an-

gezeigt war, wurde das sehr fein zerriebene Saliretin mit überschüssigem Chlorphosphor gemischt und in einem zugeschmolzenen Rohre im Oelbade auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres trat eine heftige Explosion ein, welcher aber dadurch vorgebeugt ward, dafs man das Rohr in eine dicke Lage Papier einwickelte. Mit Wasser in einer Reibschale zerrieben und von den Glassplittern abgeschlämmt stellte das Product ein schwach gelbliches Pulver dar, unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln.

0,272 Grm. der getrockneten Substanz gaben 0,157 Grm. Chlorsilber = 14,27 pC. Chlor, also noch lange nicht so viel wie dem Chlorür $C_7H_6Cl_2$ entspricht. Die Substanz wurde daher ein zweites Mal in der angegebenen Weise mit Chlorphosphor behandelt, wodurch der Chlorgehalt derselben auf 34,5 pC. stieg. Als die Substanz wiederholt mit Chlorphosphor im Oelbade erhitzt wurde, verflüssigte sie sich und blieb auch nach dem Erkalten flüssig. Sie löste sich nun in Aether und blieb nach dem Verdunsten des Aethers ölig zurück. Sie wurde anhaltend bei 110 bis 120° getrocknet, wobei sie nur wenig an Gewicht abnahm und beim Erkalten wieder erstarrte.

0,2235 Grm. gaben 0,2715 Grm. Kohlensäure und 0,0225 Grm. Wasser.
0,137 Grm. gaben 0,3645 Grm. Chlorsilber.

C	33,12
H	1,11
Cl	65,81
	100,04

Der Sauerstoff war demnach völlig verschwunden, es war aber mehr Chlor eingetreten, als der Formel $C_7H_6Cl_2$ entspricht. Nimmt man an, in obiger Verbindung seien C_7 enthalten, so erhalten wir $H_{2,81}$ und $Cl_{4,69}$, also auf C_7 die Summe $H + Cl = 7,5$ nahezu gleich 8.

0,135 Grm. dieser Verbindung wurden in Aether gelöst, mit überschüssigem essigsaurem Silber versetzt und 36 Stunden im zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade erhitzt. Dann wurde der Inhalt mit Aether gewaschen und der Rückstand mit Salpetersäure digerirt, das zurückbleibende Chlorsilber durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salpetersäure gereinigt. Man erhielt 0,123 Grm. Chlorsilber = 22,54 pC. Cl. Ein Austritt von zwei Aequivalenten Chlor entspricht 28,02 pC. Cl.

Zur Bildung eines essigsauren Saligenins wurde letzteres mit Essigsäureanhydrid und etwas absolutem Aether in ein Rohr eingeschlossen und im Wasserbade erhitzt, wobei das Saligenin sich auflöste. Nach dem Oeffnen des Rohres und Abdestilliren des Aethers hinterbleibt eine zähe Masse, die mit Wasser versetzt ein helles zähes Harz abscheidet. Dieses wurde mit Wasser so lange gewaschen, als dieses noch sauer wurde, und dann in Aether gelöst und der Aether verdunstet. Es hinterblieb eine hellbraune, vollkommen durchsichtige Harzmasse von muschligem Bruche. Es war *Saliretin*, welches man so in ziemlich reinem Zustande erhalten kann.

Bei 180° zersetzt es sich unter Braunfärbung.

I. 0,1503 Grm. lieferten 0,4300 Grm. Kohlensäure und 0,0810 Grm. Wasser.

II. 0,1620 Grm. lieferten 0,4600 Grm. Kohlensäure und 0,0865 Grm. Wasser.

III. 0,2715 Grm. lieferten 0,7745 Grm. Kohlensäure und 0,1375 Grm. Wasser.

		Gefunden			Gerhardt		
	Berechnet	1.	2.	3.			Piria
C_7	79,24	78,02	77,44	77,80	78,58	72,95	76,5
H_6	5,66	5,98	5,93	5,63	5,91	5,79	6,3
O	15,10	—	—	—	—	—	—
	100,00.						

Die Reaction war also nach der Gleichung verlaufen :

$$C_7H_8O_2 + \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\Big\}O = C_7H_6O + 2\,\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\Big\}O.$$

Als durch die Auflösung des Saligenins in Eisessig Salzsäure geleitet wurde, erwärmte sich die Masse und färbte sich immer dunkler roth, indem zugleich ein blutrother Niederschlag abgeschieden wurde. Im Exsiccator über Kalk entwichen Salzsäure und Essigsäure und es blieb Saliretin zurück.

Eine alkoholische Lösung von Saligenin mit Salicylsäure versetzt wurde an das Ende eines Kühlapparates befestigt und längere Zeit gekocht. Die klare Lösung wurde mit Wasser versetzt, wodurch ein Oel gefällt wurde, welches aber bald krystallinisch erstarrte; es war unveränderte Salicylsäure.

0,2168 Grm. der gereinigten Masse gaben 0,4840 Grm. Kohlensäure und 0,0883 Grm. Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C_7	60,89	60,87
H_6	4,52	4,35
O_3	34,69	34,78
	100,00	100,00.

Trockenes Saligenin mit trockener Salicylsäure im zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade erhitzt verwandelt letztere in ein rothes Harz.

Schliefst man Saligenin mit salicyliger Säure, Gaultheriaöl, Phenylalkohol oder Anilin ein und erhitzt im Wasserbade, so erhält man dicke zähflüssige Oele, die nicht zu reinigen sind.

Wasserfreie Phosphorsäure wirkt auf Saligenin in der Kälte wenig ein; beim Erwärmen auf 60 bis 70° verwandelt sie dasselbe in eine rothe Harzmasse.

In einer Lösung des Saligenins in chemisch reinem Aether löst sich Natrium unter Wasserstoffentwickelung auf,

indem sich zugleich ein weifser pulveriger Niederschlag abscheidet. Nach vollendeter Einwirkung enthält der Aether fast nichts mehr gelöst. Der Niederschlag wird rasch abfiltrirt und ausgepreſst. Er stellt dann ein grauweifses Pulver dar, das sich in Alkohol und Wasser zu stark alkalisch reagirenden Flüssigkeiten löst. Aus der alkoholischen Lösung wird durch Kohlensäure alles Natrium ausgefällt. 0,4505 Grm. der bei 110 bis 120° getrockneten Substanz gaben 0,1225 Grm. schwefelsaures Natron = 8,80 pC. Na. Die Formel $C_{14}H_{13}NaO_3$ erfordert 9,1 pC. Na. Auch in einer Lösung des Saligenins in siedendem Benzol löste sich Natrium unter Wasserstoffentwickelung auf, indem sich ein pulverförmiger Niederschlag abscheidet; es gelang aber nicht, Niederschläge von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Chloracetyl wirkt auf diese Verbindung äufserst heftig ein, indem sich Chlornatrium abscheidet.

Auch Jodäthyl wirkt im zugeschmolzenen Rohre damit erhitzt ein, unter Jodnatriumabscheidung. Man erhält aber in beiden Fällen nur harzige Körper als Rückstände.

Eine Lösung des Saligenins in absolutem Alkohol wurde mit Ammoniak gesättigt und im zugeschmolzenen Rohre drei Tage lang im Wasserbade erwärmt. Die Lösung blieb gelb und beim Verdunsten über Schwefelsäure hinterblieb ein schwach grün gefärbter krystallinischer Rückstand, der mit Natronkalk geglüht deutlich Ammoniak entwickelte. Er wurde aus Alkohol umkrystallisirt und durch Auspressen zwischen Fliefspapier getrocknet.

0,8730 Grm. lieferten 0,065 Grm. Platin = 1,05 pC. N.
0,1530 Grm. lieferten 0,3850 Grm. Kohlensäure und 0,0900 Grm. Wasser.

Saligenin	Berechnet	Gefunden
C	67,74	68,62
H	6,45	6,53
O	25,81	23,80
	100,00	N 1,05
		100,00.

Es war fast unverändertes Saligenin, dem jedoch eine kleine Menge einer stickstoffhaltigen Verbindung anhing.

Saligenin löst sich leicht in Barytwasser. Im Vacuum über Kalk verdunstet blieb ein krystallinischer Rückstand, der nochmals in Wasser gelöst und verdunstet wurde. Es schieden sich wawellitartige Krystalle ab, die ausgelesen und bei 100° getrocknet wurden, wobei sie nichts an Gewicht verloren.

0,250 Grm. gaben 0,1180 Grm. BaO, CO_2 = 36,64 pC. BaO. Die Formel $C_7H_9BaO_3$ verlangt 36,52 pC. BaO. — Aehnlich scheint Kalk zu wirken.

Saligenin löst sich beim Erwärmen in Jodäthyl auf, scheidet sich aber beim Erkalten wieder unverändert daraus ab. Wird es damit im zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade erhitzt, so scheidet sich ein Harz ab, welches gewaschen und bei 120° getrocknet wurde.

0,3225 Grm. gaben 0,914 Grm. Kohlensäure = 77,25 pC. C und 0,168 Grm. Wasser = 5,78 pC. H;

es konnte also nur Saliretin sein.

Wird P_2S_5 mit Saligenin zusammengerieben, so ballt sich letzteres zusammen; erhitzt man im Wasserbade, so schäumt die Masse und es entwickelt sich eine grofse Menge Schwefelwasserstoff. Wird in eine wässerige Saligeninlösung anhaltend Schwefelwasserstoff eingeleitet und erwärmt, so scheidet sich ein braunes Oel ab, das einen brennenden Geschmack besitzt, leicht löslich in Alkohol und Aether ist und beim Erhitzen sich in ein Harz verwandelt.

Derselbe Körper entsteht viel leichter, wenn man Saligenin mit Schwefelammonium im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erhitzt. Durch Waschen mit Wasser (in welchem es sich etwas löst), Auflösen in Aether oder Alkohol und Verdunsten im Exsiccator bleibt eine wachsartige Masse, die beim Erwärmen schmilzt. Der Körper war schwefelfrei.

0,2305 Grm. gaben 0,5635 Grm. Kohlensäure und 0,1320 Grm. Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C	66,67	67,74
H	6,36	6,45.

Dieser Körper scheint demnach nur Saligenin zu sein. Nach Monate langem Stehen im Exsiccator fängt er an wieder krystallinisch zu erstarren. Man kann ihn als amorphes Saligenin bezeichnen. Schon Piria beobachtete bei seinen Versuchen ein amorphes Saligenin.

Cyansäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Saligenin ein. Beim Erwärmen im Wasserbade schäumt die Masse auf. Zieht man sie hierauf mit absolutem Alkohol aus, so bleibt ein harziger Körper zurück. Nebenbei bemerkten wir die Bildung einer äufserst geringen Menge feiner weifser Krystallnadeln.

Chlorcyan wirkt auf eine ätherische Lösung des Saligenins nicht ein. Erhitzt man, so entweicht dasselbe und das Saligenin bleibt unverändert zurück. Eben so ist wässerige und wasserfreie Blausäure ohne Wirkung auf Saligenin.

Ueberblickt man die obigen Versuche, so erscheint es eigenthümlich, dafs in Hinsicht der zweibasischen Alkohole die Reihe der aromatischen Säuren von der der fetten Säuren abweicht. Wenn sich nun auch die zweibasische Natur des Saligenins nicht unbedingt läugnen läfst, so ist es doch möglich, dafs es einen anderen Körper von der Zusammensetzung $C_7H_8O_2$ giebt, der zum Benzylalkohol in demselben Verhältnifs steht, wie das Glycol zum Aethylalkohol. Aufser dem Guajacylhydrür hat aber auch das Orcin die Formel $C_7H_8O_2$ und es würde in jedem Falle höchst interessant sein, die Eigenschaften dieser isomeren Verbindungen unter einander zu vergleichen.

Laboratorium in Göttingen, August 1860.

Einwirkung der schwefligen Säure auf einige Metalle und Metalloxyde bei höherer Temperatur;

von *Hugo Schiff.*

Bei einer Reihe von Versuchen, welche ich früher bezüglich der indirecten Analyse von Salzgemengen vornahm, wurde das Verhalten verschiedener Metallsulfate beim Erhitzen in einer Atmosphäre von Ammoniumcarbonat geprüft; es sollte dabei namentlich versucht werden, ob die Sulfate die Säure abgeben und sich in Oxyde verwandeln. Bleisulfat und Zinkvitriol wurden nicht wesentlich verändert. Eisenvitriol konnte in der Ammoniakatmosphäre schon bei der Hitze einer kleinen Weingeistlampe vollständig der Schwefelsäure beraubt werden; es bleibt sehr fein zertheiltes Eisenoxyd von lebhaft rother Farbe zurück. Namentlich bei dem Kupfervitriol war mir das Resultat auffallend; hier gelang es mir nämlich niemals, die Schwefelsäure vollständig auszutreiben, andererseits blieb nicht Kupferoxyd, sondern Kupferoxydul zurück, welches sich gegen alle Reactionen, die in einer früheren Abhandlung (diese Annalen CXII, 372) angeführt wurden, als solches auswies. Es lassen sich nach dieser Methode sehr leicht gröfsere Mengen von Kupferoxydul auf trockenem Wege darstellen. Man braucht den gepulverten und entwässerten Kupfervitriol nur mit Ammoniumcarbonat innigst gemengt zu glühen und die Masse dann mit Wasser auszuziehen.

Diese Reduction des Kupferoxyds zu Oxydul erkläre ich mir auf die Weise, dafs sich zuerst bei niedrigerer Temperatur Ammoniumsulfat bilde, welches sich später bei höherer Temperatur unter Freiwerden von schwefliger Säure

zersetze. Die schweflige Säure kann nun ihrerseits reducirend auf einen Theil des Kupferoxyds einwirken, während die gebildete Schwefelsäure sich wieder mit einem anderen Theil des Oxyds vereinigt. Hierdurch erklärt es sich zugleich, warum die Masse selbst nach wiederholtem Erhitzen mit Ammoniumcarbonat immer noch Kupfersulfat enthält. — Diese Verhältnisse veranlafsten mich, das Verhalten der trockenen schwefligen Säure zu Kupferoxyd bei höherer Temperatur dem Versuche zu unterwerfen. Hieran reihte sich die Frage nach dem Verhalten anderer Metalloxyde und zuletzt der Metalle selbst unter den erwähnten Umständen. Die bei diesen Versuchen gewonnenen Resultate bilden den Inhalt nachfolgender Mittheilung.

Ueber die Einwirkung von trockener schwefliger Säure auf Metalle und Metalloxyde finden sich in der Literatur nur wenige Angaben. Ein bekannter Versuch ist das Erglimmen des Bleisuperoxyds in schwefliger Säure. Mangansuperoxyd wird nach A. Overbeck unter denselben Verhältnissen nicht angegriffen. Nach meinen Versuchen bildet sich Mangansulfat, sobald man das Superoxyd nur schwach in schwefliger Säure erhitzt; es zeigt sich dabei jedoch kein Erglimmen. — Das Verhalten von Kupferoxyd, Eisenoxyd und Chromoxyd hat Mahla (diese Annalen LXXXI, 255) untersucht. Seine Resultate bezüglich des Eisenoxyds (Umwandlung in Oxydoxydul) und des Chromoxyds (auf welches das Gas ohne Wirkung ist) habe ich bestätigt gefunden. Hinsichtlich des Kupferoxyds kann ich Mahla's Angabe, wonach es sich einfach in Oxydul umwandeln soll, nicht vollkommen bestätigen. Es wird allerdings *ein Theil* des Oxyds zu Oxydul umgewandelt, aber nur $^2/_3$ des Oxyds, während das andere Drittel Kupfersulfat bildet, wie sich diefs in der Gleichung:

$$3\,Cu_2O + 8O_2 = 8Cu_2O_4 + Cu_2O$$

angedeutet findet.

Der Versuch wurde zweimal unter Berücksichtigung der Mengenverhältnisse vorgenommen :

1) 2,351 Grm. Kupferoxyd hatten nach der Operation um 0,611 Grm. zugenommen. Die braune Masse gab nach öfterem Auswaschen mit heifsem Wasser 1,421 Grm. Oxydul.

2) 4,060 Grm. nahmen um 1,068 Grm. an Gewicht zu und gaben 2,465 Grm. Oxydul.

Es beträgt aber :

	die Zunahme	das Kupferoxydul
nach der Berechnung	26,6 pC.	60,0 pC.
nach Versuch 1	26,0 „	60,5 „
nach Versuch 2	26,3 „	60,7 „

Das auf diesem Wege gewonnene Kupferoxydul besitzt eine ausgezeichnet schöne Farbe.

Zinkoxyd erleidet beim Erhitzen in schwefliger Säure keine Veränderung.

Bleioxyd verwandelt sich zum gröfsten Theil in Schwefelblei, welchem wechselnde Mengen von Bleisulfat beigemischt sind. Die quantitativen Versuche ergaben sehr abweichende Resultate. Bleicarbonat verhält sich wie das Oxyd.

Wolframsäure konnte nur zu der blauen Verbindung von Wolframsäure mit Wolframoxyd, nicht aber zu braunem Oxyd, desoxydirt werden.

Die dem Versuch unterworfenen Metalle wurden sämmtlich in fein zertheiltem Zustand in der trockenen schwefligen Säure erhitzt.

Eisen (das officinelle, auf mechanischem Wege dargestellte Präparat) verglimmt je nach der Temperatur mit mehr oder weniger Lebhaftigkeit und bildet Schwefeleisen mit geringer Beimengung von Oxydulsulfat. Letzteres wurde im wässerigen Auszug durch Prüfung mittelst Blutlaugensalz und Kaliumsulfocyanat erkannt.

Blei (mittelst Zink aus Bleizuckerlösung gefällt) zeigt kein Verglimmen. Das Product der längeren Einwirkung besteht zum gröfsten Theil aus Schwefelblei.

Zinn (mittelst Zink aus Zinnchlorür reducirt) zeigt noch unterhalb des Schmelzpunktes eine sehr lebhafte Verbrennungserscheinung, durch welche das Metall in eine gelbliche gesinterte Masse verwandelt wird. Dieselbe besteht aus Zinnoxyd und Zweifach-Schwefelzinn. Wurde das Product der Verbrennung so lange in schwefliger Säure erhitzt, bis das Zinnoxyd unlöslich in verdünnten Säuren geworden war, so konnte dann das Schwefelzinn ausgezogen werden.

Antimon wird nur schwierig angegriffen; es bildet sich amorphes rothes Schwefelantimon. Eine Feuererscheinung ist weder hier noch bei den folgenden Schwermetallen zu bemerken.

Arsen wirkt nur in Dampfform auf die schweflige Säure zersetzend und selbst dann nur langsam. Man erhält zwei Sublimate, von denen das der erhitzten Stelle am nächsten liegende gröfstentheils aus Schwefelarsen, das entferntere aus arseniger Säure besteht. Beiden ist sublimirtes Arsen beigemengt.

Kupfer, *Quecksilber* und *Wismuth* zeigten keine Veränderung.

Erwärmt man *Kalium* in schwefliger Säure, so verbrennt es mit sehr lebhafter Feuererscheinung und läfst einen gelben Rückstand, welcher auffallender Weise keine oder nur sehr wenig schweflige Säure enthält, sondern lediglich aus Kaliumpolysulfuret, Hyposulfit und Sulfat besteht. Die erstere Verbindung bildet den Hauptbestandtheil.

Da die meisten Schwefellebern Gemenge dieser drei Verbindungen des Schwefels darstellen und solche Gemenge auch sonst in der Praxis öfters vorkommen, so füge ich einige Worte über die zur Analyse eingeschlagene Methode bei.

Durch den directen Versuch wurde dargethan :

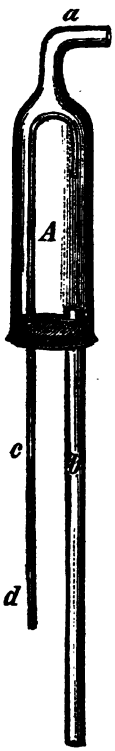
1) dafs durch Schütteln von Alkalisulfureten mit Bleioxyd in der Kälte der Schwefel so vollständig aus der Flüssigkeit entfernt wird, dafs Bleisalze mit dem Filtrate nicht die geringste dunkele Färbung geben; im Gegentheil enthält die alkalische Flüssigkeit etwas Bleioxyd aufgelöst, aber so wenig, dafs Schwefelwasserstoff nur eine leichte gelbe Färbung hervorbringt.

2) dafs die wässerigen Lösungen der neutralen Hyposulfite und Sulfate der Alkalien selbst beim Erhitzen mit Bleioxyd an dieses keine Säure angeben.

Nach diesen Erfahrungen wurde die Analyse auf folgende Weise vorgenommen. Die Lösung der drei Verbindungen mit Bleioxyd (gepulverter Bleiglätte) geschüttelt und so das Sulfuret zersetzt; das Filtrat wurde mit einem Ueberschufs von reiner Salzsäure versetzt und in gelinder Wärme hingestellt. Entweichen von schwefliger Säure unter gleichzeitiger Fällung von Schwefel deutete auf unterschweflige Säure. Der Schwefel setzt sich in der Wärme bald zu gröfseren Flocken zusammen, und es kann dann im Filtrat die Schwefelsäure nachgewiesen werden.

Man sieht leicht ein, dafs diese Methode auch zur quantitativen Analyse ganz geeignet ist. Man würde dann einen Theil des Gemenges von Bleioxyd und Schwefelblei mit Salpeter oxydiren und den als Sulfuret vorhandenen Schwefel als Baryumsulfat bestimmen. Ueber die Bestimmung der unterschwefligen Säure aus der Menge des gefällten Schwefels habe ich im CXIII. Bande Seite 187 dieser Annalen Mittheilung gemacht. Zur Controle kann in einer besonderen Portion die Gesammtmenge des Schwefels und des Alkali's bestimmt werden.

Bei dieser Gelegenheit theile ich die Zeichnung eines kleinen Apparats mit, welchen ich bei Entwickelung von Gasen, die endlich von vorgelegten Flüssigkeiten absorbirt werden (Chlor, Ammoniak, schweflige Säure u. s. w.) als Sicherheitsröhre benutze, und welcher zu diesem Zwecke



vermittelst der Röhre *a* an das Ende des ganzen Apparats angefügt wird. Man läfst die Röhren etwa bis zur Marke *d* in die vorgelegte Flüssigkeit eintauchen. Bei starker Gasentwickelung entweicht das überschüssige Gas durch die weite Röhre *b* in das Absorptionsmittel. Bei sehr langsamer Entwickelung entweicht das Gas durch die Röhre *c*, die etwa 1^{mm} weit ist; ein Zurücksteigen ist nicht möglich, weil hierdurch die Oeffnung der Röhre *c* frei wird und dann Luft in den Apparat eintreten kann. Bei Arbeiten im Kleinen reichen Apparate von höchstens der doppelten Gröfse der Zeichnung vollkommen aus. Das Gefäfs *A* verfertigt man sich entweder mit der Röhre *a* in einem Stück aus einer zerbrochenen gröfseren Reagensröhre, oder man benutzt hierzu ein kleines Medicinglas, welchem man den Boden durchbohrt. Die obere Umbiegung der Röhre *c* verhindert, dafs etwa Wasser in den Apparat übergerissen werde.

Bern, August 1860.

Mittheilungen aus dem Laboratorium von Prof. *C. Boedeker.*

1. Das Alkapton; ein Beitrag zur Frage: welche Stoffe des Harns können aus einer alkalischen Kupferoxydlösung Kupferoxydul reduciren?

Ein bisher ganz isolirt dastehender pathologischer Fall im hiesigen Hospitale führte mich zur Entdeckung eines merkwürdigen organischen Stoffes, der im höchsten Grade die Fähigkeit besitzt, das Kupferoxyd aus seiner alkalischen Lösung als reducirtes Oxydul abzuscheiden, ganz ähnlich wie Milch- und Traubenzucker.

Der betreffende Patient war ein 44jähriger Mann, der nach einem typhösen Leiden (damals 20 Jahr alt) wiederholt an Husten mit starkem Auswurf gelitten hatte. Seit nun zwei Jahren war rasch eine allgemeine Schwäche eingetreten, verbunden mit heftigen Schmerzen vom Kreuze beginnend bis zu den unteren Rückenwirbeln und von da als Lumbo-Abdominal-Neuralgie ausstrahlend. Der Kranke verweilte drei Monate im Hospitale, ohne dafs sich sein Zustand wesentlich geändert hätte, und als derselbe dann in seine Heimath zurückkehrte, war das eigentliche Wesen seines Leidens nach wie vor ein ungelöstes Räthsel.

Erst in den letzten 14 Tagen seines hiesigen Aufenthaltes kam mir der Harn des Kranken zur Untersuchung zu. Sobald ich Behufs der Prüfung auf Zucker den Harn zuerst nur mit etwas Aetznatron kalt mischte, sah ich, wie die blafs röthlichgelbe Flüssigkeit sich von oben herab auffallend braun

verdunkelte, ähnlich wie sich von einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung, die mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung steht, die oberen Schichten dunkelblau färben.

Um zu erkennen, ob hier wirklich eine Absorption von Sauerstoff stattfände, sperrte ich 20 Cubikcentimeter Harn in einem getheilten Glasrohr mit 90 CC. Luft über Quecksilber ab; so lange ich den Harn in seinem natürlichen schwach sauren Zustande mit der Luft schüttelte, trat weder in dessen Färbung, noch in dem Volum der eingeschlossenen Luft irgend eine Aenderung ein, sobald ich aber ein Stückchen Aetzkali emporsteigen und sich auflösen liefs, trat beim Schütteln sogleich aufser der braunen Verdunkelung der Flüssigkeit auch eine starke Absorption von Sauerstoffgas ein; fast genau 18 CC., also der ganze Sauerstoff der eingeschlossenen Luft, wurden verschluckt. Bei einer Wiederholung des Versuchs mit reinem Sauerstoffgas zeigte sich, dafs der Harn bei Anwesenheit von überschüssigem Alkali etwas mehr als sein gleiches Volum von Sauerstoffgas aufnehmen konnte.

Wenn der alkalisch gemachte Harn durch Schütteln mit Sauerstoffgas oder mit Luft völlig gesättigt war, so zeigte derselbe doch noch immer deutlich die Fähigkeit, Kupferoxydul beim Kochen aus einer alkalischen Kupferoxydlösung zu reduciren. Es war hiernach zu vermuthen, dafs hier aufser Harnzucker noch ein Stoff vorhanden war, der, ähnlich wie Gerbsäure, Pyrogallussäure, Chinon u. a., in Berührung mit überschüssigem Alkali unter brauner Färbung Sauerstoff absorbiren kann.

Dr. med. E. Dürr übernahm die Abscheidung dieses Stoffes in folgender Weise:

Während der 10 Tage, die Patient noch hier zubrachte, wurde täglich die gesammelte Harnmenge (circa 1500 CC.) zuerst mit neutralem essigsaurem Bleioxyd ausgefällt, wodurch

nur ganz unwesentliche Mengen des leicht oxydabeln Stoffes mit niederfielen. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde vorsichtig (unter Vermeidung eines Ueberschusses) mit basisch-essigsaurem Bleioxyd ausgefällt. Die nun abfiltrirte Lösung bräunte sich bei reichlichem Zusatz von Aetznatron an der Luft nicht mehr, aber sie reducirte noch immer deutlich die Fehling'sche Lösung, was zu erwarten war, wenn auch Zucker im Harn war. Der abfiltrirte starke Niederschlag wurde wiederholt in reinem Wasser geschüttelt und nach völligem Auswaschen in reinem Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

Die vom Schwefelblei abfiltrirte kaum gelbliche Flüssigkeit zeigte mit Natron sehr deutlich die Bräunung in der Kälte, mit Fehling'scher Lösung gekocht reichliche Abscheidung von Kupferoxydul, dagegen beim Kochen mit etwas frisch gefälltem Wismuthoxydhydrat keine Spur von Reduction von metallischem Wismuth; diese letztere so empfindliche Zuckerprobe zeigte, dafs hier die Reduction des Kupferoxydes zu Oxydul nicht vom Zucker herrühren konnte; denn wenn auch nur eine Spur von Harnzucker bei der Wismuthprobe zugesetzt wurde, zeigte die eintretende Reduction des Wismuths, dafs in der obigen Flüssigkeit nicht etwa Stoffe vorhanden waren, welche die Reduction des Wismuths durch Zucker hinderten. Brücke hat freilich bewiesen, dafs basisch-essigsaures Bleioxyd, welches reine Harnzuckerlösung durchaus nicht trübt, aus Harn kleine Mengen von vorhandenem Zucker mit in den Niederschlag nimmt, während allerdings die gröfsere Menge des Zuckers ungefällt bleibt; jedenfalls war aber hier, wenn überhaupt, nur eine sehr unwesentlich geringe Menge von Zucker vorhanden.

Durch Verdunsten auf dem Wasserbade, zuletzt unter wiederholtem Zusatz kleiner Quantitäten von Alkohol, wurde die freie Salzsäure (aus dem mitgefällten Chlorblei her-

stammend) entfernt. Die braunrothe concentrirte Flüssigkeit wurde mit einer reichlichen Menge Schwerspathpulver gemischt im Wasserbade völlig trocken gemacht, fein gepulvert und oft wiederholt mit Aether ausgezogen; die goldgelben ätherischen Auszüge wurden im Wasserbade abdestillirt. Es blieb so eine harzige braunrothe Masse, aus der sich bei ruhigem Stehen eine nicht unbedeutende Menge von Hippursäurekrystallen absetzte. Nach 8tägigem Stehen wurde durch Uebergiefsen mit wenigem kaltem Wasser die braunrothe unkrystallinische Masse sehr leicht gelöst; etwas schwarzbraunes Pulver und die Hippursäure blieben ungelöst zurück. Zur Reinigung wurde die dunkele Lösung noch einmal mit neutralem essigsaurem Bleioxyd gefällt und das Filtrat mit basischem Bleiacetat ausgefällt, der Niederschlag mit HS wieder zersetzt und das Filtrat vom Schwefelblei wieder im Wasserbade verdunstet.

Den so erhaltenen Rückstand vermochte ich nicht ohne Zersetzung in heterogene Bestandtheile zu zerlegen und ich nenne ihn defshalb *Alkapton* (freilich etwas barbarisch zusammengesetzt aus dem griechischen Particip von *καπτειν*, begierig verschlucken und dem arabischen al kali), nach seinem hervortretenden Verhalten zum Sauerstoff in alkalischer Lösung.

Das so erhaltene Alkapton stellt eine goldgelbe firnifsartige Masse dar, ohne Geruch und besonderen Geschmack, durchsichtig, glänzend, spröde, an feuchter Luft klebrig werdend, doch nicht zerfliefslich, beim Erhitzen auf Platinblech unter Aufblähen schmelzend, wobei sich dann ein äufserst widerlicher, penetranter, urinös-brenzlicher Geruch entwickelt, weder an den von verbrennendem Zucker, noch an denjenigen der Protein- und Leimstoffe, sondern am nächsten noch an den der Gallenstoffe erinnernd; gleichwie diese entflammt sich die Substanz an der Flamme und ver-

brennt harzähnlich mit rufsender leuchtender Flamme; die zurückbleibende Kohle verbrennt leicht ohne Rückstand.

Beim Mischen mit Natronkalk entwickelt sich kein Ammoniak, aber beim Erhitzen im Glasröhrchen entwickeln sich fast noch ekelhafter riechende alkalisch reagirende Dämpfe (Ammoniak und Trimethylamin?).

In Wasser wie in Alkohol löst sich diese Substanz fast in jedem Verhältnifs auf. Von reinem Aether wird sie in diesem Zustande so gut wie gar nicht aufgelöst; gewöhnlicher Aether (der etwas Wasser und etwas Alkohol enthält) löst auch nur wenig davon auf.

Die goldgelbe wässerige Lösung röthet Lackmus etwas und zeigt folgendes Verhalten:

1) Verdünnte und selbst concentrirte Säuren zeigen in der Kälte keine wahrnehmbare Einwirkung; concentrirte Schwefelsäure bewirkt erst beim Erhitzen, unter Entwickelung von SO_2, Schwärzung. Concentrirte Salpetersäure giebt erst beim Erhitzen salpetrige Dämpfe; die Lösung bleibt goldgelb und enthält Pikrinsäure.

2) Aetzende Alkalien, Kali, Natron, Ammoniak, bewirken bei Luftabschlufs weder Fällung noch Färbung; sowie aber Sauerstoff zugelassen wird, tritt je nach der Concentration gelbbraune bis braunschwarze Färbung ein. Die Hydrate von Kalk und Baryt wirken ganz ähnlich, nur langsamer; an der Luft setzt sich allmälig ein dunkelbrauner Niederschlag ab.

3) Chlorbaryum, Chlorcalcium, Quecksilberchlorid sind ohne Einwirkung.

4) Neutrales essigsaures Bleioxyd zeigt nichts; basisch-essigsaures Bleioxyd giebt starke weifse Fällung, die sich allmälig an der Luft etwas bräunlich violett färbt.

5) Salpetersaures Silberoxyd bewirkt in der Kälte weder

Färbung noch Fällung; beim Erhitzen verdunkelt sich die Flüssigkeit unter Reduction des Silbers.

Setzt man der kalt gemischten klaren Lösung nur ein wenig Natron zu, so erscheint sogleich ein starker rostbrauner Niederschlag, der sehr bald schon im Dunkeln und in der Kälte durch Reduction des Silberoxydes schwarz wird.

Wenn man der Silberlösung vor dem Zusatze so wenig Ammoniak zusetzt, dafs die ganze Mischung nach der Fällung noch eine schwach saure Reaction zeigt, so erhält man einen schneeweifsen Niederschlag, der sich sowohl in Salpetersäure wie in Ammoniak vollständig auflöst; jener weifse Niederschlag färbt sich aber schon in der Kälte und im Dunkeln nach kurzer Zeit durch Gelb und Braun rasch schwarz.

6) Salpetersaures Quecksilberoxyd giebt trotz der stark sauren Beschaffenheit der Mischung schon in der Kälte einen dicken flockigen rostbraunen Niederschlag, der sich beim Erhitzen durch reducirtes Quecksilber grauschwarz färbt.

7) Eisenchlorid giebt nur eine bräunliche Färbung, aber keine Fällung.

8) Uebermangansäure wird schon in der Kälte rasch reducirt.

9) Chromsäure wird in der Kälte langsam, beim Kochen rasch zu grünem Oxyd reducirt.

10) Beim Kochen mit Fehling'scher Lösung kommt es darauf an, in welchem Verhältnifs die reducirende Substanz zur Kupferlösung zugesetzt ist; hat man so wenig von letzterer genommen, dafs die Flüssigkeit nach dem Kochen nicht mehr blau oder doch grünlichblau erscheint, so kann alles reducirte Kupferoxydul in Lösung bleiben, die dann mehr oder weniger gelb erscheint, ohne dafs eine Abscheidung von Kupferoxydul wahrzunehmen ist; kocht man

aber mit überschüssiger Kupferlösung, so wird sogleich beim Erhitzen Kupferoxydul, zuerst gelb, dann schön roth, abgeschieden.

11) Versetzt man einen Tropfen salpetersaurer Wismuthlösung mit überschüssigem Natron und vertheilt diese Fällung in zwei Gläschen, setzt man dann dem einen nur Alkapton, dem andern ebensoviel Alkapton und eine Spur Harnzucker zu, so wird im ersten Gläschen beim Kochen nur eine Bräunung der Flüssigkeit zu beobachten sein; das Wismuthoxydhydrat schlägt wohl etwas von dem durch Oxydation an der Luft gebildeten braunen Stoffe auf sich nieder; doch das ist gar nicht zu vergleichen mit der Reduction des Wismuths im zweiten Gläschen, wo etwas Zucker zugesetzt wurde. Man mufs bei dieser Böttger'schen Zuckerprobe mit Wismuth insbesondere nach dem ersten Aufkochen Acht geben, wie sich die Probe nach dem Entfernen von der Flamme während der Abkühlung verhält: ist nur wenig Zucker (Milch- oder Harnzucker) vorhanden, so sieht man während des Aufkochens nichts von Reduction des Wismuths; aber während der Abkühlung tritt ein Moment ein, wo sich die Probe auffallend stark verdunkelt und erst braun, dann rasch schwarz und schwer das reducirte Wismuth sich zu Boden senkt.

In diesen beiden letzten Punkten (zu den Oxyden von Kupfer und Wismuth bei Gegenwart von überschüssigem Aetznatron) verhält sich also das Alkapton der Harnsäure ähnlich, insofern diese auch wohl das Kupferoxyd zu Oxydul zu reduciren vermag, aber nicht das Wismuthoxyd. In diesem Verhalten des Alkaptons liegt zugleich — aufser seinem Verhalten zum Sauerstoff in alkalischer Lösung — noch ein Mittel, um dasselbe vom Zucker zu unterscheiden und um Zucker in Lösungen neben Alkapton zu erkennen.

14) Mit Hefe zeigt die Alkaptonlösung keine Spur von Gährung.

Zur Elementaranalyse hätte das Material bei weitem nicht ausgereicht, und ich kann nur angeben, dafs es die vier Elemente : C, H, N und O enthält, keinen Schwefel. Die gehegte Hoffnung, dafs Patient noch einmal ins Hospital zurückkehren würde, hat sich leider nicht erfüllt; aber es gelang mir, jetzt, fast zwei Jahre nach den obigen Versuchen, ein paar Unzen des Harns wieder zu erhalten. Der leidende Zustand des Mannes war so ziemlich unverändert derselbe geblieben, ebenso die Beschaffenheit des Harns : die röthliche Färbung, das spec. Gew. (1020 bis 1025), die Bräunung mit Natron bei Luftzutritt in der Kälte, Reduction von Kupfer- und Wismuthoxyd beim Kochen mit Natronzusatz.

Ein wirklich sehr merkwürdiges Verhalten zeigte der Harn, als ich die inzwischen von E. Brücke angegebene schöne Methode zur Nachweisung kleinerer Mengen von Zucker im Harn hier anwandte : 200 CC. Harn wurden mit 800 CC. Alkohol einige Stunden hingestellt, dann filtrirt und mit alkoholischer Aetzkalilösung stark alkalisirt; in demselben Momente, wo ich das Kali in die blafsgelbe alkoholische Harnmischung eintröpfelte, wurde die Mischung fast schwarz und undurchsichtig. Nach 24 Stunden wurde die immer noch dunkelgefärbte, aber geklärte alkoholische Flüssigkeit von dem an der Flasche haftenden zähen Absatze leicht abgegossen; nach dem Abdunsten des letzten Alkohols löste ich diesen in ein wenig Wasser, setzte Weinsäure bis zur stark sauren Reaction hinzu, und nachdem das saure weinsaure Kali auskrystallisirt war, wurde die abfiltrirte saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk digerirt, worauf der Ueberschufs des letzteren, sammt dem gefällten weinsauren Kalk, abfiltrirt wurde; die helle Flüssigkeit zeigte mit Natron kaum noch eine sichtbare Bräunung, dagegen reducirte sie die Oxyde von Kupfer und Wismuth in alkalischer Lösung gekocht sehr reichlich,

und mit Hefe versetzt gerieth sie binnen einer halben Stunde bei 35 bis 40° in die lebhafteste Gährung.

Es lag hier also ein bemerkenswerther Fall vor, wo Jahre lang erhebliche Mengen von Zucker im Harn auftraten, die weit über die gewöhnlichen kleinen Quantitäten hinausgehen, wie sie oft bei gesunden, sehr kräftigen, gut lebenden Männern vorkommen, ohne dafs sich hier aber ein ächter Diabetes daraus entwickelt hätte, insofern hier die in 24 Stunden ausgeschiedene Flüssigkeitsmenge nicht mehr als gewöhnlich — 1500 CC. — betrug und der Zuckergehalt gewifs nicht über 1 pC. stieg, während bei entwickeltem Diabetes die Harnmenge in 24 Stunden sich mindestens verdoppelt und der Zuckergehalt des Harns gewöhnlich 4 pC. übersteigt. Wer vom medicinischen Gesichtspunkte aus nähere Auskunft wünscht, den mufs ich auf meine Mittheilung in der Zeitschr. f. ration. Medicin v. Pfeuffer und Henle, III. Reihe, Bd. VII, S. 130 verweisen. *Boedeker.*

---

2. Harnsaures Natron, in durchsichtigen Kugeln erscheinend;

von Dr. *Baumgarten* (St. Louis, U. S.).

Wenn man eine sehr verdünnte Lösung von Natronhydrat mit überschüssiger Harnsäure kocht und nach dem Abkühlen und Absetzen filtrirt, so erhält man aus einer solchen Lösung bei Zusatz kalt gesättigter wässeriger Lösungen von phosphorsaurem Natron ($2NaO, 1HO . PO_5 + 24$ aq.), ebenso von doppelt kohlensaurem, von essigsaurem, salpetersaurem oder schwefelsaurem Natron und von Chlornatrium

einen weifsen Niederschlag, der unter dem Mikroscop nur stark lichtbrechende farblose Kugeln zeigt, die bei günstiger Ausbildung Fetttröpfchen so täuschend ähnlich sehen, dafs Mancher sie unbedenklich dafür ansprach.

Diese Kugeln setzen sich gut ab und lassen sich mit kaltem Wasser zuerst, ohne eine Veränderung zu erleiden, auswaschen; sobald aber die letzten Salztheilchen durch fortgesetztes Abwaschen entfernt werden, beginnt unter dem reinen Wasser eine langsame Umwandlung: die Kugeln verlieren mit ihrer Durchsichtigkeit zugleich ihre regelmäfsige Kugelform; es schiefsen aus der matt und rauh gewordenen Peripherie Pallisaden von Nadeln hervor und bald zeigt das Salz genau das Ansehen des von Funke in seinem Atlas zur physiol. Chemie IV, 4 abgebildeten harnsauren Natrons.

In kochendem Wasser sind die Kugeln ziemlich leicht löslich, nicht in kaltem, aber wohl bei Zusatz von wenig Kali- oder Natronlauge.

Die quantitative Untersuchung liefs sich nur mit Salz ausführen, was schon zum Theil oder ganz krystallinisch geworden war. Bei der folgenden Untersuchung wurde in 1. und 2. zu a) Salz angewandt, was zum gröfsten Theil noch kugelig war, zu b) solches, was keine Kugeln mehr erkennen liefs:

1. Bestimmung des durch Trocknen bei 130° C. aus dem lufttrockenen Salz entweichenden Wassers:

a) 0,211 Grm. Salz verlor 0,009 Grm. Wasser = 4,27 pC.

b) 0,2265 „ „ „ 0,009 „ „ = 4,14 „

2. Bestimmung des Natrons in dem bei 130° getrockneten Salze durch Befeuchten mit concentrirter Schwefelsäure und Glühen zuletzt mit etwas kohlensaurem Ammoniak:

a) 0,1735 Grm. Salz gab 0,059 Natronsulfat = 14,76 pC. Natron
b) 0,2175 „ „ „ 0,075 „ = 14,66 „ „
c) 0,193 „ „ „ 0,068 „ = 15,39 „ „
Mittel = 14,93 pC. Natron.

3. Bestimmung der Harnsäure. (Zu a) und b) diente gleichartiges, bei 130° getrocknetes Material.)

a) 0,315 Grm. mit verdünnter heifser Salzsäure zersetzt gaben nach 24stündigem Stehen in der Kälte 0,2475 Grm. Harnsäure bei 130° getrocknet; diefs entspricht 78,45 pC. Harnsäurehydrat, $C_{10}H_4N_4O_6$, oder 70,04 pC. wasserfreier Säure, $C_{10}H_2N_4O_4$.

b) 0,202 Grm. wurden mit Wasser und wenig Aetznatron zu 200 CC. gelöst und mit Chamäleonlösung titrirt. Jeder CC. des übermangansauren Kali's forderte bei Zusatz überschüssiger verdünnter Schwefelsäure 0,005393 Grm. wasserfrei berechneter Harnsäure, $C_{10}H_2N_4O_4$. 4 CC. Chamäleon forderten 30,1 CC. obiger Lösung von harnsaurem Natron; demnach hätten 200 CC. obiger Lösung oder 0,202 Grm. des bei 130° getrockneten Salzes 26,6 CC. Chamäleon gefordert, und diesem entsprechen 0,1435 Grm. wasserfreie Harnsäure oder 71,04 pC. $C_{10}H_2N_4O_4$.

4. Berechnung der Aequivalentzahl für das bei 130° getrocknete Salz :

Enthält das Salz 1 Aeq. NaO, so ergiebt sich als Aeq. des Salzes aus dem mittleren Natrongehalte :

$$14{,}93 : 100 \times 31 : x;\ x = \frac{3100}{14{,}93} = 207{,}6.$$

Das bei 130° getrocknete Salz hat hiernach die Formel :

$$\left.\begin{matrix}NaO\\HO\end{matrix}\right\}C_{10}H_2N_4O_4 + 2HO.$$

	berechnet		gefunden (nach d. Trocknen b. 130°)		
NaO	31	14,90	14,76	14,66	15,39
$C_{10}H_2N_4O_4$	150	72,12	70,04	71,04	—
3HO	27	12,98	—	—	—
	208	100,00.			

Das lufttrockene Salz enthält noch 1 Aeq. Wasser mehr:

$$\left.\begin{matrix}NaO\\HO\end{matrix}\right\}C_{10}H_2N_4O_4 + 3\,HO:$$

		berechnet		lufttr. Salz zerfällt bei 130° in	
$\left.\begin{matrix}NaO\\HO\end{matrix}\right\}C_{10}H_2N_4O_4$ + 2 HO	=	208	95,85	95,80	95,86
1 HO	=	9	4,15	4,20	4,14
		217	100,00	100,00	100,00

Es ist hiernach anzunehmen, dafs das kugelförmige Salz bei der Umwandlung in das krystallinische Salz seine Zusammensetzung nicht ändert, indem sonst der Wassergehalt, wie der an Natron an zwei so verschiedenen Präparaten, wie zu a) und b) in 1. und 2. angewandt wurden, nicht gleich hätte ausfallen können.

Es ergiebt sich hieraus ferner, dafs das auf obige Weise dargestellte Salz 2 Aeq. Krystallwasser fester (noch bei 130°) bindet, als das von Bensch durch Kohlensäure gefällte Salz, welches nach dem Trocknen bei 100° C. nur noch 1 Aeq. Wasser enthalten soll. (Vgl. diese Annalen LIV, 189).

Das Interessanteste an diesem Salze ist aber ohne Zweifel die Frage, wie wird der Uebergang desselben aus dem unkrystallinischen (utriculären) Zustande in den krystallisirten vermittelt? Unter der Lösung des zugesetzten Natonsalzes kann man die Kugeln fast beliebig lange stehen lassen, ohne erhebliche Umwandlung an ihnen zu beobachten; erst wenn sie in reines Wasser gelangen, geht allmälig die Umwandlung vor sich. Wenn nicht das vorherrschend kugelige Salz und das von Kugeln freie krystallinische Salz gleiche Zusammensetzung zeigten, so würde die Erklärung am nächsten liegen, dafs das kugelige Salz mehr Natron als das krystallisirte enthielte und dafs ersteres durch reines Wasser in das krystallinische saure Salz verwandelt würde, ähnlich wie die fettsauren Alkalien durch neutrale Alkalisalze aus ihrer wäs-

serigen Lösung als neutrale Salze unkrystallinisch ausgeschieden, durch gröfsere Mengen reinen Wassers aber in krystallinische saure Salze verwandelt werden. Die analytischen Resultate lassen aber eine solche Erklärung nicht als zulässig erscheinen, und es bleibt hier also nur die Annahme des Uebergangs aus dem unkrystallinisch kugeligen in den krystallinischen Zustand ohne Aenderung der Zusammensetzung zulässig, also ähnlich wie beim Schwefel, wenn derselbe unter reinem Wasser aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand übergeht.

3. Zusammensetzung des Eiters;

von *C. Giesecke.*

Der Eiter entstammte einem später geheilten Congestions-Abscesse an der rechten Hüfte eines sonst gesunden Mannes. Wenn man den Eiter eines gutartig verlaufenden Abscesses, an dem durchaus keine Fäulnifserscheinungen zu bemerken waren, als „normalen" Eiter bezeichnen wollte, so verdiente dieser unzweifelhaft diese Benennung: er war ohne allen unangenehmen Geruch, dicklich rahmartig, blafsgelblich, schwach alkalisch. Das spec. Gewicht der sehr homogen bleibenden Mischung betrug 1022. Die Analyse ergab:

88,76 Wasser	=	10,12 organische Stoffe
11,24 feste Stoffe bei 120° C.	=	1,12 unorgan. „
100,00 Eiter.		

Nach Einzelbestimmungen enthielt derselbe:

4,38 Albumin, im Eiterserum gelöst;
4,65 Eiterkörperchen, Schleim, nebst wenig Leucin und Glutin;
1,09 Cholestearin, mit etwas neutralem Fett;
0,59 Chlornatrium;
0,32 Natron des Natron-Albuminats, mit wenig Natronphosphat und sehr wenig Kalisulfat;
0,21 Phosphate von Magnesia, Kalk und Eisenoxydul;
88,76 Wasser.

100,00.

4. Künstliche Bildung von Zucker aus Knorpel (Chondrogen), und über die Umsetzung des genossenen Knorpels im menschlichen Körper;

von Dr. *G. Fischer* und *C. Boedeker*.

(Im Sommer 1854 theilte ich den Herren Prof. Wöhler und Henle meine ersten Beobachtungen mit, dafs es mir gelungen sei, aus dem hyalinen Knorpel, sowohl aus Rippenknorpel, wie aus Luftröhrenknorpel von Menschen und Thieren, und ebenso aus dem Chitin von Maikäferflügeldecken durch Kochen mit Mineralsäuren Zucker zu erhalten. Dr. *C. Ritter* übernahm die weitere Verfolgung dieses interessanten Gegenstandes, ohne dafs es uns aber damals gelungen wäre, eine gährungsfähige Lösung des Zuckers zu erhalten. Die gewonnenen Producte schmeckten süfs, hatten die Farbe und den starken süfsen Geruch des braunen Zuckersyrups, die Reduction des Kupferoxyds und Silberoxyds trat beim Kochen mit Aetznatron sehr reichlich ein; aber wir konnten kein stickstofffreies und gährungsfähiges Material erhalten. Da ich nicht zu behaupten wagte, dafs es Traubenzucker wäre, der hier entstände, so nannte ich diefs Product *Chondroitsäure*; ich kann jetzt diesen Namen zurücknehmen und auf meinen ersten Ausspruch zurückkommen, dafs es gährungsfähiger reducirender Zucker ist, der sich beim Kochen jener animalischen Gewebsstoffe mit Mineralsäuren bildet. *Boedeker.)*

Die Rippenknorpel von sechs Leichen wurden zuerst von äufseren Bindegewebsmassen sorgfältig gereinigt, fein zerschnitten und durch kalte Extraction mit sehr verdünnter Salzsäure von unorganischen Salzen möglichst befreit, dann mit starker Salzsäure gekocht; bis eine alkalisch gemachte Probe beim Kochen mit Fehling'scher Lösung eine kräftige reichliche Reduction von Kupferoxydul bewirkte.

Die klare braune alkoholische Flüssigkeit wurde verdünnt, filtrirt und mit geschlämmter Bleiglätte im Ueberschufs digerirt; die abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade eingedampft und als sie dicklich wurde mit Alkohol versetzt, so lange als ein Niederschlag entstand.

Die klare braune alkoholische Lösung wurde mit basisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt, wodurch aber nur ein Theil des Zuckers niederfiel; die Hauptmenge wurde erst gefällt, als noch Ammoniak dem Bleiessig zugesetzt wurde. Der ausgewaschene Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt; die abfiltrirte Flüssigkeit reducirte aus stark alkalisch gemachter Lösung beim Kochen nicht blofs die Oxyde von Kupfer und Silber, sondern auch das weifse Wismuthoxydhydrat wurde rasch sammetschwarz reducirt.

Die in dieser Flüssigkeit enthaltene freie Salzsäure wurde durch etwas kohlensaures Natron neutralisirt und auf dem Wasserbade passend verdunstet; auf Zusatz von Hefe trat alsdann bald eine deutliche Gährung ein, wobei nicht nur die entweichende Kohlensäure im vorgelegten Kalkwasser eine starke Fällung von kohlensaurem Kalk gab, sondern es konnte auch im Destillat der gegohrenen Flüssigkeit der gebildete Alkohol entschieden nachgewiesen werden.

Weshalb war nun früher in jenen Flüssigkeiten, die mit Fehling'scher Lösung gekocht massenhafte Reduction von Kupferoxydul zeigten, keine Gährung eingetreten?

Offenbar nur defshalb nicht, weil der gährungsfähige Zucker durch Abdampfen mit einigermafsen starker Salzsäure seine Gährungsfähigkeit viel früher verliert, als die Fähigkeit, aus alkalischen Kupferoxydlösungen Kupferoxydul zu reduciren. Ein Versuch mit Rohrzucker wie mit Traubenzucker gab diefs deutlich zu erkennen.

Der hyaline Knorpel enthält hiernach eine Substanz, die zur grofsen Gruppe der Saccharolyten gehört, d. h. zu den-

jenigen Stoffen, die bei ihrer *Spaltung* (sei es durch starke Säuren oder Basen, sei es durch Fermente) Zucker liefern; während die eigentlichen Kohlehydrate — Cellulose, Stärke, Dextrin u. s. w. — zu den Saccharogenen gehören, d. h. zu den Stoffen, die Zucker nicht als Spaltungsproducte, sondern als Umwandlungsproducte liefern, indem bei passender Behandlung (entweder mit Säuren oder mit Fermenten) endlich Zucker das *alleinige* Umwandlungsproduct derselben darstellt. Seit der griechisch-französisch-verdeutschte Name „Glucoside" für beiderlei Stoffe mifsbraucht wird, sollte man ihn am liebsten ganz aufgeben.

Erwägt man nun, wie in so vielen Fällen organische Fermente die Saccharolyten ebenso spalten, wie Mineralsäuren, so drängt sich auch hier der Gedanke auf, dafs das genossene Chondrin bei der Verdauung oder beim folgenden Umsatz des Aufgenommenen im Kreislaufe mit dem Blute ähnlich wie durch Mineralsäuren zunächst in Zucker und andere Stoffe gespalten werden möchte. Es fragte sich, ob nicht die Zusammensetzung des Harns oder die Aenderung in der Zusammensetzung des Harns nach reichlichem Genufs von Chondrin eine Andeutung über die Umsetzung des Chondrins im Stoffwechsel geben möchte.

Durch die folgenden Versuche suchten wir zwei Fragen zu lösen :

a) Läfst sich nach reichlichem Genufs von Chondrin im Harn Ausscheidung, d. h. vermehrte Ausscheidung von Zucker erkennen?

b) Wird das genossene Chondrin in so fern den Proteïnstoffen ähnlich verdaut und umgesetzt, dafs sein Stickstoff als Harnstoff eliminirt wird?

Dr. Fischer unterzog sich selbst den folgenden Versuchen :

Für die sechs Versuchstage, 15. bis 20. Mai wurde ganz gleichmäfsige Kost und übrigens gleiche Lebensweise eingehalten:

Morgens eine Tasse Kaffee, zwei Weifsbrödchen mit Butter; Mittags ein Pfund Fleisch mit zwei Brödchen; Abends eine Tasse Thee und zwei Brödchen mit Butter; Zucker wurde durchaus vermieden; getrunken wurde sonst nur eine gleichbleibende Menge Wasser.

An den drei letzten Tagen wurden täglich 500 Gramm eines consistenten Chondrin-Gelés mit je 6,25 Grm. Chlornatrium genossen. Die darin genossene Quantität von Chondrin, bei 120° C. getrocknet, betrug täglich 36 Grm.

Die Bestimmung des Zuckers geschah in der Weise, dafs 200 CC. Harn mit ein paar Tropfen Salzsäure angesäuert und mit 800 CC. Alkohol versetzt, nach 4 Stunden filtrirt, dann mit einer alkoholischen Aetzkalilösung stark alkalisirt und nach 24stündigem Stehen filtrirt wurden. Nach völligem Abdunsten des anhängenden Alkohols aus der Flasche, die den Hauptabsatz fest am Boden haftend enthielt, und vom Filter wurde aus dem Inhalt von Beiden das gefällte Kalisacharat durch etwas Wasser leicht gelöst und filtrirt; durch Nachspülen mit Wasser wurde diese Lösung auf 100 CC. gebracht. Die Lösung wurde mit so viel Fehling'scher Lösung, dafs die Flüssigkeit nach dem Kochen durch überschüssiges Kupfersalz deutlich blau gefärbt blieb, aufgekocht. Das gefällte Kupferoxydul wurde auf dem Filter mit frisch gekochtem warmem Wasser leicht ausgewaschen und mit einer warmen Lösung chlorürfreien Eisenchlorides vom Filter gelöst und mit warmem Wasser nachgewaschen. In der durchfiltrirten Lösung, die neben überschüssigem Eisenchlorid Kupferchlorid und Eisenchlorür enthielt, wurde die Menge des letzteren durch Titrirung mit übermangansaurem Kali bestimmt.

Von der hier angewandten schwachen Chamäleonlösung gebrauchten 100 Mgrm. Eisen, wenn als Chlorür gelöst, 21,1 CC. Chamäleon. 100 Mgrm. Eisen entsprechen 127,5 Mgrm. Kupferoxydul.

Da 100 Mgrm. getrockneter Traubenzucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$) beim Kochen mit genügender Fehling'scher Lösung 188,48 Mgrm. Kupferoxydul fällen, dem nach Obigem 328,5 CC. Chamäleon entsprechen, so ergiebt sich hieraus, dafs jedem CC. Chamäleon, der von obiger Eisenchlorürlösung entfärbt wird, 3,0444 Mgrm. getrockneter Traubenzucker entsprechen.

Die Analyse des von je 24 Stunden gesammelten Harns ergab nun während der sechs Versuchstage :

Mai	Specifisches Gewicht	Gesammt-Menge in 24 Stunden	Harnstoff Grm.	Chlor Grm.	Zucker Grm.
15. bis 16.	1025	1200	36,84	7,02	0,265
16. bis 17.	1025	1030	33,68	7,91	0,407
17. bis 18.	1027	865	32,00	5,23	0 !
18. bis 19.	1026,5	1145	41,11	7,44	0,315
19. bis 20.	1027	1125	40,91	8,83	0,509
20. bis 21.	1026	1210	41,58	9,50	0,847

Der Harn blieb während der sechs Tage sauer, wie sonst; am dritten Tage trat nach einigen Stunden eine Trübung ein, die weder von Harnsäure, noch von harnsauren Salzen, weder von Erdphosphaten, noch von Carbonaten herrühren konnte, denn weder verdünnte Salzsäure noch verdünntes Aetznatron hatten irgend lösenden oder verändernden Einflufs auf die äufserst feine amorphe Trübung; Aether damit geschüttelt zeigte auch keine Wirkung; aber Aether mit Zusatz von etwas Salzsäure schien die Trübung wesentlich zu vermindern, wonach man fast vermuthen könnte, dafs diese Trübung durch Spuren von fettsauren Erdsalzen herrührte. Sehr bemerkenswerth ist das plötzliche Verschwinden alles Zuckers gleichzeitig mit dem Auftreten dieser noch immer unerklärten Trübung.

Die Betheiligung des genossenen Chondrins im Stoffwechsel vom vierten bis sechsten Tage spricht sich deutlich in doppelter Weise in obigen Zahlen aus :

1) Bei der genannten Ernährung binnen der drei ersten Tage sehen wir fortschreitend eine Abnahme des ausgeschiedenen Harnstoffs, die zuversichtlich am vierten, fünften und sechsten Tage ohne Zweifel noch stärker hervorgetreten sein würde, wenn nicht das Chondringelé hinzugekommen wäre. Gewifs wird Niemand es unwahrscheinlich finden, wenn wir annehmen, dafs ohne Zusatz des Chondringelé's zur genossenen Nahrung die ausgeschiedene Harnstoffmenge binnen der drei letzten Tage im Mittel 30,5 Grm. betragen haben würde : durch den täglichen Zusatz des Gelé's mit 36 Grm. Chondrin wären also sehr nahezu 10 Grm. Harnstoff binnen 24 Stunden mehr als sonst ausgeschieden. Das Chondrin enthält 14,4 pC. Stickstoff; in 36 Grm. Chondrin waren also 5,18 Grm. Stickstoff mehr genossen; wurde aller Stickstoff des Chondrins in Form von Harnstoff ausgeschieden, so berechnet sich für dessen Menge folgendes : 14 Grm. Stickstoff entsprechen 30 Grm. Harnstoff; also 5,18 Grm. Stickstoff entsprechen 11,1 Grm. Harnstoff. Am sechsten Versuchstage sehen wir wenigstens unverkennbar, dafs in der That die Hauptmenge des Stickstoffs vom genossenen Chondrin in Form von Harnstoff ausgeschieden wird.

2) Weniger deutlich, als beim Harnstoff, tritt in obigen Zahlen der Einflufs des genossenen Chondrins auf die Zuckerausscheidung entgegen; nichts destoweniger ist die Zunahme des ausgeschiedenen Zuckers bei fortgesetztem Chondrinzusatz unverkennbar. Wenn sich aus dem genossenen Chondrin bei der Verdauung und Verwandlung des Chondrins im Körper Zucker bildet, so ist nicht zu bezweifeln, dafs bei weitem die Hauptmenge des gebildeten Zuckers im Blute bereits zersetzt wird und dafs nur ein kleiner Theil unzersetzt

mit dem Harn ausgeschieden wird; ein Schluſs auf die Menge von Zucker, die aus dem Chondrin im Körper entstehen kann, ist natürlich aus obigen Zahlen nicht abzuleiten.

(Ganz unwahrscheinlich ist es nicht, daſs die Spaltung in folgender Weise stattfindet :

Die gefundene Zusammensetzung des Chondrins läſst sich sehr gut durch folgende Formel ausdrücken :

$$C_{336}H_{254}N_{42}O_{144}S.$$

	berechnet		gefunden
C_{336}	2016	50,07	50,0
H_{254}	254	6,31	6,6
N_{42}	588	14,61	14,4
O_{144}	1152	28,61	28,6
S	16	0,40	0,4
	4026	100,00	100,0.

Auſser den genannten Stoffen fand man in dem möglichst gereinigten Chondrin eine gewisse Menge, sehr nahezu 4 pC., phosphorsauren Kalk, den man auf keine Weise vom unzersetzten Chondrin trennen konnte. Will man nun auch keinen besonderen Werth darauf legen, so verdient es doch bemerkt zu werden, daſs eine Verbindung von gerade 1 Aequivalent $(CaO)_8 . PO_5 = 155$ Th. phosphorsaurem Kalk mit 1 Aeq. der obigen Chondringruppe = 4026 Th. Chondrin auf 100 Th. Chondrin gerade 3,85 Th. phosphorsauren Kalk verlangt.

Sieht man vom Schwefel ab, der als Schwefelsäure eliminirt wird, so bietet sich ein ziemlich einfaches Verhältniſs dar, wonach beim Zerfallen des Chondrins unter Zutritt von Wasser und wenig Sauerstoff auſser Harnstoff und Zucker gerade noch Glycocholsäure, der Hauptbestandtheil der menschlichen Galle sich bilden könnte, oder auch Glycogen $C_{12}H_{10}O_{10}$, aus dem nachträglich durch secundäre Einwirkung erst Zucker entstände :

1 Aeq.	Chondrin	=	$C_{336}H_{254}N_{42}O_{144}$
72 „	Wasser	=	$H_{72}\ O_{72}$
8 „	Sauerstoff	=	O_8
		=	$C_{336}H_{326}N_{42}O_{224}$
20 Aeq.	Harnstoff	=	$C_{40}\ H_{80}\ N_{40}O_{40}$
16 „	Glycogen	=	$C_{192}H_{160}\ O_{160}$
2 „	Glycocholsäure	=	$C_{104}H_{86}\ N_2\ O_{24}$
		=	$C_{336}H_{326}N_{42}O_{224}$.

Nach diesem Schema müfsten 36 Grm. Chondrin nahezu 10,5 Grm. Harnstoff liefern; ich werde möglichst bald die Frage zu lösen suchen, wie viel Zucker aus dem Chondrin durch Spaltung erhalten werden kann und ob nicht irgend ein Derivat der Gallensäure unter den Spaltungsproducten aufzufinden ist. *Boedeker.*)

5. Leichtere Abscheidung des Inosits;

von Dr. *L. Cooper Lane* (San Francisco, Cal.).

Bei dem früheren Verfahren, die aus den Organen erhaltenen Auszüge entweder direct zur dicklichen Consistenz zu verdampfen, oder den wässerigen Auszug mit basisch-essigsaurem Bleioxyd zu fällen, den in Wasser vertheilten Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zu zersetzen und dann das Filtrat vom Schwefelblei zur dicklichen Consistenz einzudampfen und nun wie oben — nach directem Verdampfen — die concentrirte syrupdicke Masse in kochendem Alkohol aufzunehmen, um nach dem Erkalten der kochend filtrirten alkoholischen Lösung den Inosit in Krystallen abzuscheiden, liefert zwar aus inositreichen Flüssigkeiten, bei glücklich getroffenem Alkoholzusatz, recht schöne Gruppen von Inosit-

krystallen, die sich durch Abschwemmen mit wenig Alkohol ganz leicht von den mit abgesetzten Flocken fremdartiger Massen trennen lassen; hat man aber zu viel Alkohol zugesetzt oder zu wenig, so kann aller Inosit in Lösung bleiben, stets bleibt eine nicht unbeträchtliche Menge Inosit in Lösung zurück. Um dieſs Alles zu umgehen, ist es am Vortheilhaftesten, in folgender Weise zu verfahren: man versetzt die durch Abdampfen eingedickte Flüssigkeit, aus der Inosit abgeschieden werden soll, kochend reichlich mit Alkohol (dem drei- bis vierfachen Volum); entsteht hierbei ein starker, am Boden des Glases rasch haftender Niederschlag, so gieſst man nur die heiſse alkoholische Lösung ab; entsteht aber eine flockige nicht klebende Fällung, so filtrirt man durch zuvor erhitzten Trichter die heiſse Lösung ab und läſst erkalten. Wenn sich nach 24 Stunden Gruppen von Inositkrystallen abgesetzt haben, so gieſst man die Lösung nochmals durchs Filter ab und schwemmt die Krystallgruppen mit wenig kaltem Alkohol ab (in diesem Falle ist es rathsam, den auf Zusatz des heiſsen Alkohols erhaltenen Absatz noch einmal in möglichst wenig kochendem Wasser zu lösen und nochmals mit dem drei- bis vierfachen Volum Alkohol zu fällen und wieder abzugieſsen, um keinen Verlust an Inosit zu erleiden). Haben sich aber keine Inositkrystalle abgesetzt, so versetzt man nun das klare kalte alkoholische Filtrat mit Aether, nach und nach unter Umschütteln zugesetzt, bis etwas milchige Trübung beim Durchschütteln bleibt, worauf man 24 Stunden in der Kälte stehen läſst. Hat man nicht zu wenig Aether zugesetzt (ein Ueberschuſs von Aether kann nicht, wie ein Ueberschuſs von Alkohol, die Ausscheidung des Inosits hindern, sondern nur die Bildung *kleinerer* Krystalle zur Folge haben, und ob zu wenig Aether zugesetzt war, kann man leicht prüfen, indem man die nach 24 Stunden abfiltrirte ätherische Flüssigkeit nochmals mit etwas Aether versetzt

und stehen läfst), so ist aller Inosit in Form von schön perlmutterglänzenden Blättchen abgeschieden.

Wenn neben dem Inosit viele andere Stoffe in Lösung vorhanden sind, ist es rathsam (nach Abscheidung des vorhandenen Albumins), zuerst mit Bleizucker auszufällen und dann erst mit Bleiessig den Inosit zu fällen und die von der Zersetzung dieses Niederschlages mittelst Schwefelwasserstoff oder auch Oxalsäure herstammende Flüssigkeit wie oben zu behandeln. Ein Ochsenhirn, eine Milz, eine Pankreas, ein Viertel einer Ochsenlunge war mehr als genügend, um daraus reichliche Krystalle von Inosit zu erhalten.

Ueber die Bromsubstitutionsproducte der Bernsteinsäure und ihre Umwandlung in Weinsäure und Aepfelsäure;

von *Aug. Kekulé.*

(Der Belgischen Academie mitgetheilt den 2. Juli 1860.)

Unter den verschiedenen Problemen, welche in neuester Zeit zu Experimentaluntersuchungen in der organischen Chemie Veranlassung gegeben haben, hat besonders eines die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen. Es ist diefs die Umwandlung einer organischen Säure in eine andere, die bei sonst gleicher Zusammensetzung eine andere Anzahl von Sauerstoffatomen enthält und deren *Atomigkeit* eine andere ist.

Die erste Thatsache dieser Art ist die Umwandlung der Essigsäure in Glycolsäure, die ich 1858 kennen lehrte *). Kurze

*) Diese Annalen CV, 286.

Zeit nachher und unabhängig von meinen Versuchen hatten Perkin und Duppa *) dieselbe Thatsache beobachtet, indem sie statt der Monochloressigsäure die Monobromessigsäure anwandten. Die umgekehrte Reaction, d. h. die Reduction einer organischen Säure, wurde zuerst von Ulrich **) verwirklicht, welcher bekanntlich durch Einwirkung von Wasser und Zink auf das von Wurtz ***) kurz vorher durch Destillation von milchsaurem Kalk mit Phosphorsuperchlorid erhaltene Chlorid Propionsäure darstellte. Später zeigte Lautemann †), dafs dieselbe Reduction der Milchsäure zu Propionsäure auch direct durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure erzielt werden kann. Dasselbe Reagens gestattete Schmit ††), die Weinsäure und die Aepfelsäure in Bernsteinsäure überzuführen. In der letzten Zeit endlich haben Perkin und Duppa †††) gefunden, dafs die Bernsteinsäure durch indirecte Oxydation in Weinsäure übergehen kann.

Ich hatte meinerseits meine Versuche in dieser Richtung fortgesetzt und zu wiederholten Malen versucht, Bromsubstitutionsproducte der Bernsteinsäure darzustellen, um diese dann in Weinsäure und in Aepfelsäure überzuführen. Da directe Einwirkung von Brom auf Bernsteinsäure anfangs keine netten Resultate gegeben hatte, habe ich unter anderem die Reaction in Anwendung gebracht, nach welcher Peligot die Darstellung der Monobrombenzoësäure gelungen war. Das Resultat entsprach nicht der Erwartung. Das Brom wirkt zwar leicht und schon bei gewöhnlicher Temperatur auf

*) Diese Annalen CVIII, 106.

**) Daselbst CIX, 268.

***) Daselbst CVII, 194.

†) Daselbst CXIII, 217.

††) Daselbst CXIV, 106.

†††) Chem. News 1860, April, p. 244 (vgl. S. 130 dieses Heftes. *D. R.*).

bernsteinsaures Silberoxyd ein; sämmtliches Silber wird in Bromsilber übergeführt, aber es entsteht kein Substitutionsproduct, vielmehr wurde durch Ausziehen mit Wasser wieder reine Bernsteinsäure erhalten *). Ich kehrte daher wieder zur directen Einwirkung von Brom auf Bernsteinsäure zurück und fand bald, dafs bei geeigneten, aber etwas aufsergewöhnlichen Bedingungen Substitutionsproducte erhalten werden können.

Es ist bekannt, dafs Perkin und Duppa zur Darstellung der Bibrombernsteinsäure zunächst Succinylchlorid darstellen, welches dann bei Einwirkung von Brom das Bibromsuccinylbromid erzeugt, aus dem endlich durch Einwirkung von Wasser Bibrombernsteinsäure entsteht. Diese gewifs ingeniöse Methode ist in der Ausführung langwierig und hat zudem bis jetzt nur die Darstellung der Bibrombernsteinsäure, nicht aber der Monobrombernsteinsäure möglich gemacht. Das von mir in Anwendung gebrachte Verfahren ist in der Ausführung weit einfacher und gestattet aufserdem die Darstellung der Monobrombernsteinsäure und der Bibrombernsteinsäure.

Man weifs, dafs im Allgemeinen bei Einwirkung von Chlor oder Brom auf organische Substanzen meist nur dann Substitution stattfindet, wenn die Substanzen in trockenem Zustand angewandt werden, während bei Anwesenheit von Wasser entweder keine Reaction oder aber Oxydation eintritt. Die Bernsteinsäure macht eine Ausnahme von dieser Regel. Trockene Bernsteinsäure zeigt mit Brom eine wenig nette Reaction, bei Gegenwart von Wasser dagegen findet Substitution statt. Es scheint zudem, nach allen Versuchen,

---

*) Die so erhaltene Bernsteinsäure gab

	C	40,2;	H	5,19
die Theorie verlangt	C	40,6;	H	5,08.

die ich bis jetzt angestellt habe, als ob es von der Menge des zugesetzten Wassers abhängig sei, ob Monobrombernsteinsäure, oder ob Bibrombernsteinsäure gebildet wird.

Bibrombernsteinsäure. — Man erhält diese Säure leicht, indem man 1 Mol. Bernsteinsäure mit 2 Mol. Brom (= 2 Br_2) und wenig Wasser auf 150 bis 180° erhitzt *). Ich habe die folgenden Verhältnisse besonders zweckmäfsig gefunden: 12 Th. Bernsteinsäure, 33 Th. Brom und 12 Th. Wasser (jede Röhre enthielt 12 Grm. Bernsteinsäure, 11 CC. Brom u. s. w.). Nach beendigter Reaction ist alles Brom verschwunden und der ganze Röhreninhalt in eine feste, aus grauen Krystallen bestehende Masse verwandelt; beim Oeffnen der Röhre entweicht nur Bromwasserstoff. Zur Reinigung des Productes versetzt man zweckmäfsig in der Röhre selbst mit kaltem Wasser, löst dann in siedendem Wasser und entfärbt mit Thierkohle. Beim Erkalten der Lösung erhält man grofse, völlig weifse Krystalle. Die Mutterlauge liefert bei freiwilligem Verdunsten oder nach der Concentration beim Erkalten dasselbe Product.

In der Hoffnung, Monobrombernsteinsäure zu erhalten, hatte ich vier Röhren mit je 20 Grm. Bernsteinsäure, 11 Grm. Brom und 10 Grm. Wasser beschickt. Eine Temperatur von 130° hatte zur Beendigung der Reaction hingereicht. Der Röhreninhalt bestand aus zweierlei Krystallen. Der obere Theil der Röhre enthielt grofse, völlig weifse Krystalle, der untere kleine Krystalle von braungrauer Farbe. Die ersteren sind gewöhnliche Bernsteinsäure **), die zweiten Bibrombernsteinsäure (Analyse Nr. 3). Monobrombernsteinsäure konnte

---

*) Die Reaction beginnt schon beim Siedepunkt des Wassers, verläuft aber bei dieser Temperatur sehr langsam.

**) Die so erhaltene Bernsteinsäure gab:

	C	40,27;	H	5,22
berechnet	C	40,68;	H	5,08.

im Product nicht aufgefunden werden. Es scheint demnach, als ob bei Einwirkung von Brom auf Bernsteinsäure, wenn wenig Wasser zugegen ist, nur Bibrombernsteinsäure entsteht, selbst dann, wenn man beide Substanzen in dem zur Bildung der Monobrombernsteinsäure nöthigen Verhältnifs anwendet.

Die Analyse der Bibrombernsteinsäure gab die folgenden Resultate :

1) 0,6064 Grm. gaben 0,3860 Grm. Kohlensäure und 0,0872 Grm. Wasser.
2) 0,5018 Grm. (von einer anderen Darstellung) gaben 0,3208 Grm. Kohlensäure und 0,0720 Grm. Wasser.
   0,4882 Grm. gaben 0,6720 Grm. Bromsilber.
3) 0,5218 Grm. gaben 0,3354 Grm. Kohlensäure und 0,0742 Grm. Wasser.
   0,3848 Grm. gaben 0,5278 Grm. Bromsilber.

Daraus berechnet sich :

		Theorie	Versuch		
			1.	2.	3.
C_4	48	17,39	17,36	17,43	17,53
H_4	4	1,45	1,59	1,59	1,58
Br_2	160	57,99	—	58,56	58,37
O_4	64	23,17	—	—	—
	276.				

Da Perkin und Duppa angekündigt haben, dafs sie mit Untersuchung der Eigenschaften der Bibrombernsteinsäure und ihrer Salze beschäftigt sind, will ich vorerst über diesen Gegenstand nichts mittheilen. Ich habe mich überzeugt, dafs das Silbersalz sich leicht unter Bildung von Weinsäure zersetzt. Man erhält dieses Silbersalz als einen dem bernsteinsauren Silber sehr ähnlichen Niederschlag, der sich mit solcher Leichtigkeit zersetzt, dafs das Salz nicht rein erhalten werden kann. Durch längeres Kochen mit Wasser wird die gröfste Menge des Salzes zersetzt. Zur Darstellung der Weinsäure wurde die filtrirte Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt, zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs ein-

gedampft, mit Ammoniak neutralisirt, nochmals eingedampft und dann mit Chlorbaryum gefällt. Das so erhaltene Barytsalz wurde mit Schwefelsäure zersetzt und das Filtrat durch Eindampfen krystallisirt. Mit einer genaueren Untersuchung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der so erhaltenen Weinsäure bin ich zur Zeit noch beschäftigt; ich will indefs jetzt schon erwähnen, dafs die Säure die Ebene des polarisirten Lichtes nicht ablenkt *).

Monobrombernsteinsäure. — Die Monobrombernsteinsäure entsteht, wenn eine verhältnifsmäfsig grofse Menge von Wasser bei der Reaction zugegen ist, gleichgültig, in welchen Verhältnissen man Brom und Bernsteinsäure anwendet. Ich habe in der That einmal Monobrombernsteinsäure erhalten, als ich Brom und Bernsteinsäure in dem zur Bildung der Bibrombernsteinsäure nöthigen Verhältnifs mit viel Wasser auf 180° erhitzte. Die Röhren enthielten keine Krystalle von Bibrombernsteinsäure; sie waren mit einer gelben Flüssigkeit erfüllt, aus welcher sich wenige braungefärbte Krystallwarzen abgesetzt hatten. Beim Oeffnen der Röhre entwich neben Bromwasserstoff viel Kohlensäure; der bei der Reaction erzeugte Druck war so grofs, dafs mehrere Röhren während des Erhitzens sprangen. Die Krystallwarzen sind Monobrombernsteinsäure, die Flüssigkeit enthält dieselbe Säure.

Die Monobrombernsteinsäure ist farblos; sie ist weit löslicher als die Bibrombernsteinsäure und löst sich selbst in kaltem Wasser in reichlicher Menge. Sie krystallisirt weit schwieriger als die Bibrombernsteinsäure und in kleineren Krystallen.

Die Analyse gab die folgenden Zahlen :

*) Vgl. die Anmerkung S. 132 dieses Heftes. *D. R.*

0,4498 Grm. gaben 0,4044 Grm. Kohlensäure und 0,1088 Grm. Wasser.
0,2246 „ „ 0,2153 „ Bromsilber.

Daraus berechnet sich :

		Theorie	Versuch
C_4	48	24,37	24,52
H_5	5	2,54	2,68
Br	80	40,61	40,78
O_4	64	32,48	—
	197.		

Die Monobrombernsteinsäure fällt das salpetersaure Silberoxyd. Das Silbersalz zersetzt sich mit solcher Leichtigkeit, dafs die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit sich augenblicklich trübt, unter Abscheidung von Bromsilber. Ich habe daher zur Ueberführung der Säure in Aepfelsäure vorgezogen, das Silbersalz nicht durch Fällung, sondern durch Eintragen von Silberoxyd in die Lösung der Säure darzustellen. Das Silberoxyd verwandelt sich in ein weifses Silbersalz, welches rasch, selbst in der Kälte, gelb wird und beim Kochen sich leicht zersetzt. Zur Darstellung der Aepfelsäure wurde filtrirt, mit Schwefelwasserstoff gefällt und eingedampft. Der Rückstand erstarrte beim Erkalten zu einer unvollständig krystallisirten Masse. Diese wurde in Wasser gelöst, genau mit Barytwasser neutralisirt und die erhaltene Lösung durch Kochen eingeengt. Während des Kochens schied sich ein weifses amorphes Pulver von äpfelsaurem Baryt aus.

0,2330 Grm. dieses Salzes gaben 0,2018 Grm. schwefelsauren Baryt.

Der neutrale äpfelsaure Baryt : $C_4H_4Ba_2O_5$ enthält Baryum :

Theorie	Versuch
50,93	50,92.

Dieses Barytsalz ist unlöslich in kaltem und in siedendem Wasser; es löst sich leicht in Salpetersäure; die Lösung wird von Ammoniak nicht gefällt. Stellt man aus der Säure des Barytsalzes ein Ammoniaksalz dar, so zeigt dieses alle Reactionen des gewöhnlichen äpfelsauren Ammoniaks. Es reducirt Gold-

chlorid und fällt Bleizuckerlösung genau in derselben Weise, wie gewöhnliches äpfelsaures Ammoniak.

Ich behalte mir vor, über die so erhaltene Aepfelsäure und namentlich über ihre physikalischen Eigenschaften demnächst weitere Mittheilung zu machen.

Die im Anfang dieser Notiz erwähnte Reduction der Weinsäure und der Aepfelsäure zu Bernsteinsäure und andererseits die Umwandlung der Bernsteinsäure und resp. ihrer Bromsubstitutionsproducte in Aepfelsäure und in Weinsäure, lassen keinen Zweifel über die verwandtschaftlichen Bande, welche diese drei Säuren verknüpfen. Es ist jetzt Thatsache, wie diefs Perkin und Duppa schon vor längerer Zeit vermuthet haben *), dafs die Aepfelsäure zur Bernsteinsäure in derselben Beziehung steht, wie die Glycolsäure zur Essigsäure u. s. w. — Die Aepfelsäure und die Weinsäure finden also jetzt ihre natürliche Stelle in dem System der organischen Verbindungen, welches in der letzten Zeit von vielen Chemikern angenommen worden ist und von dem ich früher die leitenden Ideen mitgetheilt habe **).

In der folgenden Tabelle ist diese Classification nochmals, und zwar in etwas erweiterter Form, mitgetheilt. Die Tabelle enthält, aufser den allgemeinen Formeln, noch als Beispiele die Formeln einzelner, den verschiedenen Gruppen zugehörigen Verbindungen. Aufser den Substanzen, denen schon jetzt ihre Stellung im System mit Sicherheit angewiesen werden kann, sind noch einzelne andere Körper in die Tabelle aufgenommen, die bis jetzt nicht hinlänglich genau untersucht sind, um mit aller Sicherheit dem System eingereiht werden zu können; sie sind mit (?) bezeichnet.

---

*) Diese Annalen CXII, 25.

**) Diese Annalen CVI, 157.

Alkohole.		*Säuren*		
		einbasisch	zweibasisch	dreibasisch
einatomig	$C_nH_{2n+1}\left\{\begin{matrix}H\\|\\O\end{matrix}\right.$	$C_nH_{2n-1}\left\{\begin{matrix}O\\|\\H\end{matrix}\right.\left\{\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\right.$	$C_nH_{2n-3}\left\{\begin{matrix}O_2\\|\\H\end{matrix}\right.\left\{\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\right.$	
	$CH_3\left\{\begin{matrix}H\\|\\O\end{matrix}\right.$ Methylalkohol	$CHO\left\{\begin{matrix}H\\|\\O\end{matrix}\right.$ Ameisensäure		
	$C_2H_5\left\{\begin{matrix}H\\|\\O\end{matrix}\right.$ Aethylalkohol	$C_2H_3O\left\{\begin{matrix}H\\|\\O\end{matrix}\right.$ Essigsäure		
	$C_3H_7\left\{\begin{matrix}H\\|\\O\end{matrix}\right.$ Propylalkohol	$C_3H_5O\left\{\begin{matrix}H\\|\\O\end{matrix}\right.$ Propionsäure	$C_3H_3O_2\left\{\begin{matrix}H\\|\\O\end{matrix}\right.$ Pyrotraubensäure (?)	
zweiatomig	$C_nH_{2n}\left\{\begin{matrix}H_2\\|\\O_2\end{matrix}\right.$	$C_nH_{2n-2}O\left\{\begin{matrix}H_2\\|\\O_2\end{matrix}\right.$	$C_nH_{2n-4}O_2\left\{\begin{matrix}H_2\\|\\O_2\end{matrix}\right.$	
		$CO\left\{\begin{matrix}K_2\\|\\O_2\end{matrix}\right.$ kohlens. Salze	$C_2O_2\left\{\begin{matrix}H_2\\|\\O_2\end{matrix}\right.$ Oxalsäure	
	$C_2H_4\left\{\begin{matrix}H_2\\|\\O_2\end{matrix}\right.$ Glycol	$C_2H_2O\left\{\begin{matrix}H_2\\|\\O_2\end{matrix}\right.$ Glycolsäure	$C_3H_2O_2\left\{\begin{matrix}H_2\\|\\O_2\end{matrix}\right.$ Malonsäure	
	$C_3H_6\left\{\begin{matrix}H_2\\|\\O_2\end{matrix}\right.$ Propylglycol	$C_3H_4O\left\{\begin{matrix}H_2\\|\\O_2\end{matrix}\right.$ Milchsäure	$C_4H_4O_2\left\{\begin{matrix}H_2\\|\\O_2\end{matrix}\right.$ Bernsteinsäure	
dreiatomig	$C_nH_{2n-1}\left\{\begin{matrix}H_3\\|\\O_3\end{matrix}\right.$	$C_nH_{2n-3}O\left\{\begin{matrix}H_3\\|\\O_3\end{matrix}\right.$	$C_nH_{2n-5}O_2\left\{\begin{matrix}H_3\\|\\O_3\end{matrix}\right.$	
		$C_2HO\left\{\begin{matrix}H_3\\|\\O_3\end{matrix}\right.$ Glyoxylsäure (?)	$C_3HO_2\left\{\begin{matrix}H_3\\|\\O_3\end{matrix}\right.$ Tartronsäure	
	$C_3H_5\left\{\begin{matrix}H_3\\|\\O_3\end{matrix}\right.$ Glycerin	$C_3H_3O\left\{\begin{matrix}H_3\\|\\O_3\end{matrix}\right.$ Glycerinsäure	$C_4H_3O_2\left\{\begin{matrix}H_3\\|\\O_3\end{matrix}\right.$ Aepfelsäure	
vieratomig	$C_nH_{2n-2}\left\{\begin{matrix}H_4\\|\\O_4\end{matrix}\right.$	$C_nH_{2n-4}O\left\{\begin{matrix}H_4\\|\\O_4\end{matrix}\right.$	$C_nH_{2n-6}O_2\left\{\begin{matrix}H_4\\|\\O_4\end{matrix}\right.$	$C_nH_{2n-8}O_3\left\{\begin{matrix}H_4\\|\\O_4\end{matrix}\right.$
		$C_6H_8O\left\{\begin{matrix}H_4\\|\\O_4\end{matrix}\right.$ Mannitan (?)	$C_4H_2O_2\left\{\begin{matrix}H_4\\|\\O_4\end{matrix}\right.$ Weinsäure	$C_6H_4O_3\left\{\begin{matrix}H_4\\|\\O_4\end{matrix}\right.$ Citronensäure (?)
fünfatomig	$C_nH_{2n-3}\left\{\begin{matrix}H_5\\|\\O_5\end{matrix}\right.$	$C_nH_{2n-5}O\left\{\begin{matrix}H_5\\|\\O_5\end{matrix}\right.$	$C_nH_{2n-7}O_2\left\{\begin{matrix}H_5\\|\\O_5\end{matrix}\right.$	
		$C_6H_7O\left\{\begin{matrix}H_5\\|\\O_5\end{matrix}\right.$ Zucker (?)		
sechsatomig	$C_nH_{2n-4}\left\{\begin{matrix}H_6\\|\\O_6\end{matrix}\right.$	$C_nH_{2n-6}O\left\{\begin{matrix}H_6\\|\\O_6\end{matrix}\right.$	$C_nH_{2n-8}O_2\left\{\begin{matrix}H_6\\|\\O_6\end{matrix}\right.$	
	$C_6H_8\left\{\begin{matrix}H_6\\|\\O_6\end{matrix}\right.$ Mannit (?)		$C_6H_4O_2\left\{\begin{matrix}H_6\\|\\O_6\end{matrix}\right.$ Schleimsäure (?)	

Ich will bei der Gelegenheit daran erinnern, dafs diejenigen dem Wassertypus zugehörigen Substanzen, deren Radicale nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, die s. g. Alkohole sind; Substanzen, die keinen bestimmt sauren Character besitzen. Diejenigen dem Wassertypus zugehörigen Substanzen dagegen, deren Radicale Sauerstoff enthalten, sind wohl-characterisirte Säuren, das heifst, sie tauschen leicht allen oder einen Theil ihres typischen Wasserstoffs gegen Metalle aus. Es scheint mir besonderer Beachtung werth, dafs diejenigen Säuren, deren Radicale 1 Atom Sauerstoff (= Θ) enthalten, *einbasisch* sind; d. h., dafs sie 1 Atom des typischen Wasserstoffs besonders leicht gegen Metalle austauschen (selbst wenn sie 2 oder 3 Atome typischen Wasserstoff enthalten). Diejenigen Säuren dagegen, deren Radicale 2 Atome Θ enthalten, sind *zweibasisch* und eben so die, deren Radicale 3 Atome Θ enthalten, *dreibasisch*, vorausgesetzt natürlich, dafs die nöthige Anzahl typischer Wasserstoffatome vorhanden ist *). *Die Basicität einer Säure ist also unabhängig von der Atomigkeit ihres Radicals und von der Atomigkeit der Säure; sie ist unabhängig von der Gesammtzahl der typischen Wasserstoffatome; aber abhängig von der Anzahl der im Radical enthaltenen Sauerstoffatome.*

*) In welcher Weise man sich von diesem Verhalten Rechenschaft geben kann und warum die mit der *einbasischen* Glycolsäure homologe Kohlensäure *zweibasisch* ist, habe ich an anderem Orte gezeigt (Lehrbuch der organ. Chemie, S. 175).

Ueber Dibrombernsteinsäure und die künstliche Bildung von Weinsäure;

von *W. H. Perkin* und *B. F. Duppa* *).

Wir haben im April 1859**) eine Abhandlung über die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf die Aepfelsäure veröffentlicht, in welcher wir aussprachen, dafs Gründe für die Ansicht vorzuliegen scheinen, es bestehe eine nahe Beziehung zwischen Bernsteinsäure, Aepfelsäure und Weinsäure, ähnlich der zwischen Essigsäure, Glycolsäure und Glyoxylsäure stattfindenden; und zur Prüfung dieser Ansicht schlugen wir vor, die Darstellung von Mono- und Dibrombernsteinsäure zu versuchen, da sich wohl durch Einwirkung von Silberoxydhydrat auf diese Säuren oder durch Zersetzung der Silbersalze derselben bei Gegenwart von Wasser Aepfelsäure und Weinsäure erhalten lassen. Seitdem haben wir die genannten beiden bromhaltigen Säuren dargestellt, doch bis jetzt nur die Dibrombernsteinsäure genauer untersucht.

Dibrombernsteinsäure. — Wir versuchten diese Substanz durch directe Einwirkung von Brom auf Bernsteinsäure darzustellen, erhielten indessen keine befriedigenden Resultate. Das Verfahren, mittelst dessen uns die Darstellung der genannten Säure gelang, ist folgendes.

Gleiche Volume Brom und Succinylchlorid werden in einer zugeschmolzenen starken Glasröhre 3 bis 4 Stunden lang auf 120 bis 130° erhitzt. Die Röhre mufs nach dem Erkalten mit grofser Vorsicht geöffnet werden, so dafs die bei der Reaction entstandene Bromwasserstoffsäure allmälig entweichen kann; wird die Röhre allzu rasch geöffnet, so wird der In-

*) Chem. Soc. Qu. Journ. XIII, 102.

**) Phil. Mag. April 1859; vgl. diese Annalen CXII, 24.

halt herausgeschleudert und geht verloren. Das so erhaltene Product ist eine ölige Flüssigkeit und besteht aus unreinem Dibromsuccinylchlorid. Dieses wird durch 1- bis 2stündiges Schütteln mit dem 2- bis 3dreifachen Volum Wasser zersetzt; die Flüssigkeit enthält dann beträchtliche Mengen der neuen Säure in Form einer krystallinischen Ausscheidung, welche auf einem Filter zur Beseitigung von Chlorwasserstoffsäure und einer zugleich entstandenen sehr leicht löslichen Säure gut ausgewaschen wird. Der Filterrückstand wird nun in einer mäfsig concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron gelöst und die Lösung zur Beseitigung einer kleinen Menge einer öligen Substanz filtrirt. Das so entstandene Natronsalz wird mittelst Salpetersäure zersetzt, wo sich die Dibrombernsteinsäure als ein krystallinischer Niederschlag ausscheidet; durch Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen wird sie rein erhalten.

Die Zusammensetzung der auf diese Art dargestellten, im leeren Raume über Schwefelsäure getrockneten Dibrombernsteinsäure ergab sich der Formel $C_8\left\{\begin{matrix}H_4\\Br_2\end{matrix}\right\}O_8$ entsprechend:

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	17,36	C_8	17,39
Wasserstoff	1,60	H_4	1,44
Brom	58,20	Br_2	57,97
Sauerstoff	—	O_8	23,20

Die Dibrombernsteinsäure ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser ziemlich löslich, und krystallisirt bei dem Abkühlen dieser Lösung in undurchsichtigen Prismen. Sie löst sich leicht in Alkohol und sehr leicht in Aether. Wir fanden letzteres Lösungsmittel sehr anwendbar, um kleine Quantitäten dieser Säure wässerigen Lösungen zu entziehen. Die Krystalle der neuen Säure decrepitiren bei mäfsigem Erhitzen; in höherer Temperatur tritt Zersetzung unter Bildung von Bromwasserstoffsäure ein. Die Säure schmeckt stark

sauer und röthet Lackmus rasch. Wir haben ihre Salze nicht weiter eingehend untersucht.

Das *Natronsalz* ist leicht löslich und scheint Krystallisationswasser zu enthalten.

Das *Kaliumsalz* ist ein weifses krystallinisches Salz, wenig löslich.

Das *Silbersalz* wird erhalten durch Zusatz einer Lösung von salpetersaurem Silber zu einem der vorgenannten Salze. Es ist ein weifses, in Wasser fast unlösliches Salz. Ueber Schwefelsäure im leeren Raume getrocknet ergab es :

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	9,63	C_8	9,79
Wasserstoff	0,60	H_2	0,40
Brom	43,71	Br_2	44,08
Silber	32,64	Ag_2	32,65
Sauerstoff	—	O_8	13,08.

Bei dem Kochen des dibrombernsteinsauren Silbers mit Wasser wird es allmälig zersetzt, unter Entwickelung von Kohlensäure und Bildung von Bromsilber. Das Kochen mufs fortgesetzt werden, bis sich kein Kohlensäuregas mehr entwickelt. Das so resultirende Gemenge wird nun auf ein Filter gebracht; der weniger lösliche Antheil, welcher hauptsächlich aus Bromsilber besteht, wird mit Wasser gut ausgewaschen, und dem Filtrat, das eine kleine Menge Silber gelöst enthält, werden einige Tropfen Salzsäure hinzugefügt. Die Flüssigkeit wird dann durch Filtriren von dem Chlorsilber getrennt und im Wasserbade bis zu Syrupconsistenz eingedampft. Läfst man diesen Rückstand 24 Stunden lang unter einer Glasglocke über Schwefelsäure stehen, so findet sich nun in ihm eine beträchtliche Menge grofser Krystalle, die von der anhängenden syrupdicken Flüssigkeit durch rasches Abwaschen mit kaltem Alkohol befreit werden; diese Krystalle sind *Weinsäure.* *)

*) Wie in dem *Répertoire de chimie pure* II, 419 und 421 mitgetheilt wird, hat Pasteur die wie oben angegeben dargestellte Säure

Eine gewisse Menge dieser Krystalle wurde in Wasser gelöst und die Lösung in zwei gleiche Theile getheilt, der eine mit kohlensaurem Kali neutralisirt und der andere dann zugesetzt, wo sich sofort der bekannte Niederschlag von saurem weinsaurem Kali bildete; dieser ergab bei der Analyse:

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	25,49	C_8	25,60
Wasserstoff	2,80	H_5	2,65
Kalium	20,00	K	20,00
Sauerstoff	—	O_{12}	51,75.

Diese merkwürdige Bildung von Weinsäure läfst sich erklären durch die Gleichung:

$$(C_8H_2Br_2O_4)\atop{Ag_2}\Big\}O_4 + 2\,H_2O_2 = (C_8H_2O_4)''''\atop{H_4}\Big\}O_8 + 2\,AgBr,$$

Dibrombernsteins. Silber — Weinsäure

wo sich deutlich zeigt, dafs sie sich von 4 Mol. Wasser ableitet.

Wir haben oben einer syrupartigen Säure erwähnt, welche sich zugleich mit der Weinsäure bildet und von welcher die letztere mittelst kalten Alkohols getrennt wird. Wir haben diese Säure nicht untersucht, da sie ihrer Natur nach nur schwierig rein zu erhalten ist und somit grofse Mengen nöthig sein würden, weshalb wir, zugleich mit Rücksicht auf die Kostbarkeit und Mühe, auch nur wenige Gramme Dibrombernsteinsäure darzustellen, diesen Theil der Untersuchung für jetzt liegen liefsen. Es ist uns indessen wahrscheinlich, dafs diese Säure Pyrotraubensäure sei, welche bekanntlich aus der Weinsäure durch das Austreten von Kohlensäure und Wasser entsteht; und ist es nicht möglich, dafs ein Theil

---

als *Traubensäure* erkannt und Kekulé für die S. 124 f. als Weinsäure besprochene Säure dasselbe gefunden. *D. R.*

der Weinsäure in dem Augenblick der Bildung sich zu Kohlensäure, Wasser und Pyrotraubensäure spaltet?

Wir sind jetzt mit der Untersuchung der Monobrombernsteinsäure beschäftigt, welche einige interessante Resultate verspricht.

Aepfelsäure erhalten durch Desoxydation der Weinsäure;

von *V. Dessaignes* *).

Im Verfolge der Untersuchungen, welche Metamorphosen die Weinsäure bei Einwirkung der Jodwasserstoffsäure erleidet **), habe ich folgende Thatsache beobachtet.

Die Verwandtschaft der Weinsäure und der Aepfelsäure geht daraus hervor, dafs sich aus beiden Bernsteinsäure bilden kann, wie diefs Schmitt's Versuche und die meinigen darthun. Ich kann dafür noch als weiteren Beweis anführen, dafs die Weinsäure sich durch Desoxydation zu Aepfelsäure umwandelt. In der That habe ich die letztere Säure in den Mutterlaugen gefunden, welche von der Dar-

*) Compt. rend. LI, 372.

**) Dessaignes hatte vorher (Compt. rend. L, 759; vgl. diese Annalen CXV, 120) Folgendes mitgetheilt. Bringt man Jod und Phosphor im Verhältnifs PJ_2, doch, so dafs beide Substanzen durch mindestens ein gleiches Gewicht gepulverter Weinsäure von einander getrennt sind, in eine Glasröhre, setzt etwas Wasser zu, schmilzt die Röhre zu und erhitzt sie während einiger Tage auf 100°, so tritt zuerst bei Berührung des Jods und des Phosphors starke Färbung, dann bei dem Erwärmen rasch Entfärbung, endlich wieder in Folge der Ausscheidung von Jod Färbung ein, und der Inhalt der Röhre, nach dem Zusatz von etwas Wasser verdunstet, giebt Krystalle von Bernsteinsäure. *D. R.*

stellung der Bernsteinsäure durch die Einwirkung von Jod und Phosphor auf Weinsäure übrig waren, und ich habe sie auf folgende Weise isolirt. Die Flüssigkeit, welche durch Jod gefärbt war, wurde zur Beseitigung der Phosphorsäure in der Kälte mit Kalkmilch gesättigt und filtrirt; das Filtrat wurde mit essigsaurem Blei gefällt und dieser Niederschlag mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde zur Verjagung eines Theils der Jodwasserstoffsäure eingedampft und wiederum mit essigsaurem Blei, unter Fractionirung der Fällung, zersetzt. Der zuerst entstehende gelbe Niederschlag war Jodblei. Der zweite, rein weifse, wurde mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt. Die so erhaltene Säurelösung hinterliefs bei dem Eindampfen im Wasserbade eine undeutlich krystallinische Masse, welche an der Luft theilweise zerfloſs. Die nicht zerfliefslichen Krystalle bestanden aus Bernsteinsäure; der zerfliefsliche Antheil wurde zur Hälfte mit Ammoniak neutralisirt, und nun erhielt ich bei dem Verdunsten dieser Lösung leichtlösliche Prismen, welche mit einem schwerlöslichen krystallinischen Pulver, das sich als saures weinsaures Salz auswies, verunreinigt waren. Die Lösung der Prismen wurde noch einmal mit essigsaurem Blei gefällt, und da das Bleisalz nicht zum Krystallisiren zu bringen war, liefs ich es mit Wasser sieden; der in siedendem Wasser lösliche Antheil dieses Salzes gab endlich bei der Zersetzung mittelst Schwefelwasserstoff fast reine Aepfelsäure. Diese Säure zeigte in der That alle die physikalischen Eigenschaften und die Reactionen der Aepfelsäure. Ich will hier nur anführen, daſs sie bei der trockenen Destillation Fumarsäure lieferte und daſs ihr saures Ammoniaksalz bei dem Erhitzen auf 170° Fumarimid gab, welches wiederum bei Einwirkung von Salzsäure inactive Asparaginsäure bildete, die gut krystallisirte und leicht zu erkennen war.

Umwandlung des Aethylens zu complicirteren organischen Säuren;

von *A. Wurtz* *).

Nachdem es mir gelungen war, das Glycol zu Glycolsäure und Oxalsäure, das Propylglycol zu Milchsäure umzuwandeln, habe ich die Ansicht ausgesprochen, dafs die Glycole als die den zweiatomigen Säuren entsprechenden Alkohole betrachtet werden können.

Die hier mitzutheilenden Thatsachen bieten für diese Anschauungsweise eine neue Bestätigung und unerwartete Erweiterung. Ich hoffe, dafs sie einstens auf die Constitution der complicirteren Pflanzensäuren, deren synthetische Bildung bisher lediglich im Pflanzenorganismus statt hatte, einiges Licht werfen werden.

Die Glycolsäure, die Milchsäure und die Oxalsäure, welche Säuren aus den Glycolen bei ähnlichen Vorgängen entstehen wie die den Alkohol zu Essigsäure umwandelnden sind, können als Säuren von einfacherer Constitution betrachtet werden. Diefs gilt nicht mehr für die Säuren, welche ich durch Oxydation der complicirteren, von mir als *Polyäthylenalkohole* benannten Glycole erhalten habe.

Durch Oxydation des Diäthylenalkohols $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_3$ erhielt ich eine mit der Aepfelsäure isomere Säure; auf dieselbe Weise liefs sich der Triäthylenalkohol $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ zu einer noch complicirteren Säure umwandeln.

*) Compt. rend. LI, 162.

Die Oxydation des *Diäthylenalkohols* geht leicht, durch Behandlung desselben mit Platinschwarz oder mit Salpetersäure, vor sich. Bei Anwendung der letzteren Säure ist die Einwirkung sehr heftig und es findet eine stürmische Entwickelung rother Dämpfe statt. Die saure Flüssigkeit wird bei dem Verdampfen zur Trockene zu einer krystallinischen Masse. Ich habe diese Krystalle wieder in Wasser gelöst, die saure Flüssigkeit mit Kalkmilch gesättigt, sie dann zum Kochen erhitzt und durch Filtriren eine Ausscheidung von oxalsaurem Kalk, der sich gebildet hatte, beseitigt. Aus dem Filtrat krystallisirte bei dem Erkalten desselben ein Kalksalz in langen glänzenden Nadeln, welche nach dem Trocknen bei 170° die Zusammensetzung des wasserfreien neutralen äpfelsauren Kalks ergaben; sie sind $C_4H_4Ca_2O_5 + 6$ At. Krystallwasser, welche sie erst gegen 160° hin vollständig verlieren. Diese Krystalle sind fast unlöslich in kaltem Wasser und lösen sich nur schwierig in siedendem Wasser. Die bei Siedehitze gesättigte Lösung giebt mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silber einen reichlichen weifsen körnigen Niederschlag, dessen Menge bei dem Erkalten noch zunimmt und dessen Zusammensetzung die des äpfelsauren Silbers, $C_4H_4Ag_2O_5$, ist.

Wird dieses Silbersalz in Wasser zertheilt und mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält man eine stark saure Flüssigkeit, aus welcher sich bei angemessener Concentration grofse Krystalle abscheiden. Die auf diese Art isolirte neue Säure bildet dicke rhombische Prismen, welche deutlich sauer schmecken; sie ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol; ihre Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel $C_4H_6O_5 + H_2O$. An der Luft verwittern die Krystalle langsam unter Verlust des einen Atoms Krystallwasser, welches in dem leeren Raum oder bei 100° rasch entweicht. Die getrocknete Säure schmilzt bei etwa 148° und erstarrt dann

bei dem Abkühlen krystallinisch. Bei höherer Temperatur, zwischen 250 und 270°, zersetzt sie sich unter Entwickelung eines Gasgemenges, das nur wenig Kohlensäure enthält und mit blauer Farbe brennt; der Rückstand giebt bei der Destillation über freiem Feuer ein dicke, stark saure, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrende Flüssigkeit, eine wahre Brenzsäure.

Die Krystallform der neuen Säure, ihr Gehalt an Krystallisationswasser, welches sie unter Verwitterung verliert, und ihr Verhalten beim Erhitzen unterscheiden sie hinreichend von der Aepfelsäure, deren Zusammensetzung und Molecularcomplication sie übrigens hat. Aber in folgender Eigenschaft nähert sich die neue Säure der Aepfelsäure: beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt sie Wasserstoff und spaltet sie sich zu Essigsäure und Oxalsäure:

$$C_4H_4K_2O_5 + KHO = C_2K_2O_4 + C_2H_3KO_2 + H_2.$$

Theilt man eine concentrirte Lösung der neuen Säure in zwei gleiche Theile, neutralisirt den einen mit Kali und setzt den anderen zu, so entsteht sofort eine dem Weinstein ähnliche Ausscheidung eines in Wasser wenig löslichen sauren Salzes. Dieses ist wasserfrei und hat die Zusammensetzung $C_4H_5KO_5$; in einem Proberöhrchen erhitzt schwärzt es sich unter Ausstofsung des Geruches nach gebranntem Zucker; bei dem Stehen seiner Lösung an der Luft tritt Schimmelbildung ein.

Nach allem zu schliefsen ist die hier beschriebene Säure identisch oder isomer mit einer Säure, welche Heintz*) als Nebenproduct bei der Bereitung der Glycolsäure mittelst Monochloressigsäure und Natronhydrat erhalten hat. Für eine Entscheidung in dieser Beziehung sind die weiteren

*) Pogg. Ann. CIX, 482 (1860, Nr. 3).

Versuche von Heintz abzuwarten, welcher seine Säure noch nicht im freien Zustande untersucht hat.

Die Oxydation des *Triäthylenalkohols* durch Salpetersäure geht unter denselben Erscheinungen vor sich, wie die des Diäthylenalkohols. Durch Neutralisation der gebildeten Säuren und angemessenes weiteres Verfahren erhielt ich zwei Kalksalze: ein in kaltem Wasser wenig lösliches, mit dem im Vorstehenden beschriebenen Kalksalz identisches, und ein in Wasser bei Weitem löslicheres, in amianthähnlichen seideartigen Büscheln krystallisirendes. Die Zusammensetzung des letzteren Salzes, nach dem Trocknen desselben, ist meinen Analysen zufolge ausgedrückt durch die Formel $C_6H_8Ca_2O_6$; seine wässerige Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen weifsen Niederschlag, und durch Zersetzung dieses Silbersalzes mittelst Schwefelwasserstoff erhält man eine die neue Säure einschliefsende Flüssigkeit; diese Säure krystallisirt nicht, sondern bleibt nach dem Eindunsten der Lösung als syrupartige Masse zurück.

Vergleicht man die Zusammensetzung der Polyäthylenalkohole mit der der Säuren, welche bei Oxydation der ersteren entstehen, so zeigen sich zwischen diesen Körpern Beziehungen, welche sehr einfach und den zwischen dem Alkohol und der Essigsäure bestehenden analog sind: eine gewisse Quantität Wasserstoff tritt aus und wird durch eine äquivalente Menge Sauerstoff ersetzt. Bei dem Uebergang des Glycols (Aethylenalkohols) durch Oxydation in Glycolsäure läfst sich eine Umwandlung des Radicals Aethylen C_2H_4 zu Glycolyl C_2H_3O annehmen. Eben so kann man für die Oxydation des Diäthylenalkohols annehmen, dafs die beiden in ihm enthaltenen Atome Aethylen zu Glycolyl werden und der Diäthylenalkohol somit zu *Diglycolsäure* wird. Die aus dem Triäthylenalkohol entstehende Säure bildet sich aus diesem in einer nicht weniger einfachen Weise: zwei Atome

Aethylen werden zu Glycolyl, während das dritte Atom Aethylen unverändert bleibt, und es entsteht auf diese Weise *Diglycoläthylensäure*. Die folgenden Formeln lassen diese Beziehungen hervortreten :

$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ Glycol

$\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ Glycolsäure.

$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_3$ Diäthylenalkohol.

$\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\C_2H_2O\\H_2\end{matrix}\right\}O_3$ Diglycolsäure.

$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ Triäthylenalkohol.

$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_2O\\C_2H_2O\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ *) Diglycoläthylensäure.

Man sieht ein, dafs noch andere Säuren durch Oxydation der Polyäthylenalkohole entstehen können. Wie dem auch sei, die hier von mir beschriebenen Säuren besitzen die Molecularcomplication und die Eigenschaften der eigentlich als Pflanzensäuren bezeichneten Säuren. Ich mache schliefslich noch darauf aufmerksam, dafs diese Säuren auf synthetischem Wege aus dem Aethylen erhalten wurden, welches nach einander zu Bromäthylen, Glycol und Aethylenoxyd umgewandelt wurde. Durch Condensation aller ihrer Elemente wurden das Aethylenoxyd und das Glycol zu Polyäthylenalkoholen umgewandelt, und diese endlich in Diglycolsäure und Diglycoläthylensäure übergeführt.

---

*) Diese Formeln sind nicht die einzigen, mittelst deren man die Bildungsweise der fraglichen Säuren repräsentiren kann. An der Stelle von 2 At. Glycolyl könnten diese Säuren auch 1 At. Oxalyl und 1 At. Aethylen enthalten. Ihre Constitution wäre dann auszudrücken durch die Formeln :

$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_3$ und $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$.

Ueber einen neuen mit dem Aldehyd isomeren Körper;

von *A. Bauer.* *)

Wurtz hat bei seinen Untersuchungen über die Glycole Versuche angestellt über die Einwirkung des Chlorzinks auf diese Körper und namentlich auf das Aethylenglycol. Er fand, dafs das Chlorzink bei erhöhter Temperatur sehr lebhaft auf das Glycol einwirkt, unter Bildung von Aldehyd und mehreren anderen ölartigen und ätherartigen Körpern, welche er in zu geringer Menge erhielt, als dafs er sie hätte scheiden und die Zusammensetzung der einzelnen Substanzen bestimmen können.

Unter diesen Producten war namentlich eins, welches wegen seines besonders scharfen und stechenden Geschmackes genauere Untersuchung verdiente. Wurtz hatte eine kleine Menge desselben gesammelt und die damit angestellte Analyse gab Grund ab zu glauben, dafs dieser Körper mit dem Aldehyd isomer sei.

Ich habe die Untersuchung, wie Chlorzink auf Glycol einwirkt, wieder aufgenommen, um die Zusammensetzung des eben erwähnten scharfen Körpers mit Bestimmtheit festzustellen.

Das Glycol wurde unter Befolgung des von Wurtz angegebenen Verfahrens mit Chlorzink behandelt. Die dabei resultirende wässerige Flüssigkeit enthielt nur sehr wenig Aldehyd, aber nach der Behandlung derselben mit einigen Stücken Chlorcalcium schied sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine ätherartige Schichte aus. Letztere wurde mittelst eines Trichters getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet

*) Compt. rend. LI, 55.

und destillirt. Sie ging bei der Destillation fast ganz zwischen 105 und 110° über. Nach den damit angestellten Analysen ist diese Substanz isomer mit dem Aldehyd. Ihre Dampfdichte wurde = 2,877 gefunden und entspricht also der Formel $C_4H_8O_2$, d. h. dem doppelten von der Formel des Aethylenoxyds und des Aldehyds.

Die Zusammensetzung und die Molecularcondensation der fraglichen Flüssigkeit konnten glauben lassen, dafs dieselbe zu dem Aethylenalkohol in derselben Beziehung stehe, wie der Aether zum Alkohol, oder auch, dafs sie zu dem Diäthylenalkohol in derselben Beziehung stehe, wie das Aethylenoxyd zum Glycol.

Um mir hierüber klar zu werden und aus dem neuen Körper wieder Glycol darzustellen, erhitzte ich denselben während eines Monats in einem zugeschmolzenen Glaskolben mit krystallisirbarer Essigsäure und in einem anderen mit wasserfreier Essigsäure; es fand keine Einwirkung statt und kein essigsaures Glycol bildete sich. Dieser Versuch zeigte, dafs das fragliche flüssige Product in keiner directen Beziehung zum Glycol steht. Ich dachte nun, es könne aus dem durch die Einwirkung des Chlorzinks auf das Glycol gebildeten Aldehyd entstanden sein. Diese Vermuthung erwies sich als gegründet; directe Versuche zeigten, dafs bei dem Erhitzen von Aldehyd mit Chlorzink im Wasserbad der scharfe Körper, welcher hier besprochen wird, entsteht.

Man mufs also annehmen, dafs der bei der Einwirkung von Chlorzink auf Glycol entstehende scharfe Körper von dem Aldehyd, und nicht direct von dem Glycol, seinen Ursprung nimmt. Dieser Körper siedet bei 110°, mischt sich nach allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether, reducirt eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silber augenblicklich. Er schmeckt ungemein scharf und

stechend, und riecht durchdringend. Sein spec. Gew. bei 0° wurde = 1,033 gefunden.

Die zugleich mit diesem Körper sich bildende ölartige Substanz ist um so reicher an Kohlenstoff, bei je höherer Temperatur sie siedet, und kommt zuletzt in ihrer Zusammensetzung einem Kohlenwasserstoff $n\text{C}_2\text{H}_2$ nahe. Ein solcher Kohlenwasserstoff entsteht durch Austreten der Elemente des Wassers aus dem Aldehyd, gemäfs der Gleichung :

$$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}.$$

Ueber die Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf Dulcin ;

von *H. Carlet.* *)

Das Dulcin (die Dulcose) giebt nach den früheren Untersuchungen dieser Substanz **) bei der Behandlung mit Salpetersäure Oxalsäure und Schleimsäure. Nach Carlet bilden sich auch *Traubensäure* und eine Substanz, welche bezüglich ihres Verhaltens zu Alkalien und ihres Reductionsvermögens die Eigenschaften der Glucose zeigt. Die Traubensäure bildet sich immer nur in kleiner Menge; 100 Th. Dulcin gaben nicht über $1^1/_2$ bis 2 Th. saures traubensaures Kali. Die Traubensäure wurde als solche nachgewiesen durch die Betrachtung der Form der Krystalle, durch die Analyse der freien Säure und des sauren Kalisalzes, durch die Reactionen der Säure und die Beobachtung, dafs ihre Lösung

*) Im Auszug aus Compt. rend. LI, 137.

**) Vgl. Annalen LXXVI, 358; LXXX, 345. *D. R.*

optisch-unwirksam ist. Sie wurde überdiefs zu rechtsdrehender und linksdrehender Weinsäure gespalten; eine die Säure und Cinchonicin enthaltende Lösung setzte zuerst Krystalle von linksdrehend-weinsaurem Cinchonicin ab. *) — Daraus, dafs das optisch-unwirksame Dulcin eine gleichfalls optisch-unwirksame aber in zwei entgegengesetzt optisch-wirksame Körper zerlegbare Substanz liefern kann, läfst sich entweder die unwahrscheinlichere Folgerung ziehen, dafs den bisherigen Erfahrungen entgegen doch optisch-unwirksame Substanzen durch chemische Veränderung optisch-wirksame liefern können, oder die wahrscheinlichere Folgerung, dafs das Dulcin selbst aus zwei entgegengesetzt optisch-wirksamen, in dieser Beziehung sich neutralisirenden Substanzen bestehe. Carlet ist damit beschäftigt, die Spaltung des Dulcins in diese beiden Substanzen zu versuchen.

Wood's leichtflüssige Metalllegirung.

Eine schon bei sehr niedriger Temperatur, zwischen 66 und 71° C., schmelzende Metalllegirung läfst sich nach B. Wood **) darstellen aus 1 bis 2 Th. Cadmium, 2 Th. Zinn, 4 Th. Blei und 7 bis 8 Th. Wismuth.

*) Vgl. diese Annalen LXXXVIII, 213. *D. R.*

**) Aus Silliman's Amer. Journ. [2] XXX, 271.

Ausgegeben den 29. December 1860.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXVII. Bandes zweites Heft.

Beiträge zur Kenntnifs der Salicylsäure und der Benzoësäure;

von *Aug. Kekulé.*

(Der Belgischen Academie mitgetheilt den 6. August 1860.)

In meiner Notiz über die Umwandlung der Essigsäure in Glycolsäure*) habe ich eines Versuches erwähnt, der in der Absicht angestellt war, die aus Salicylsäure erhaltene Monochlorbenzoësäure wieder in Salicylsäure oder in Oxybenzoësäure unzuwandeln. Ich habe mich seitdem wiederholt mit demselben Gegenstand beschäftigt, bin aber durch verschiedene Gründe genöthigt gewesen, meinen Versuchen eine weit gröfsere Ausdehnung zu geben, als diefs ursprünglich in meiner Absicht lag. Einerseits stimmten die gewonnenen Resultate nicht immer vollständig mit den Angaben anderer Chemiker überein; andererseits stiefs ich im Lauf der Untersuchung auf so unerwartete Thatsachen, dafs ich es nicht wagte, sie der Oeffentlichkeit zu übergeben, ohne mich durch wiederholte Versuche von ihrer Richtigkeit überzeugt zu haben. Ich würde es auch jetzt noch vorziehen, meine Versuche weiter zu vervollständigen, wenn nicht der Umstand, dafs andere Chemiker dasselbe Feld zu bearbeiten angefangen

*) Diese Annalen CV, 286.

haben, mich zur Veröffentlichung der an sich unvollendeten Arbeit nöthigten.

Es ist nöthig, zunächst einige der von anderen Chemikern über den in Rede stehenden Gegenstand veröffentlichten Thatsachen zusammenzustellen.

Durch Destillation von Salicylsäure mit Phosphorsuperchlorid hatte Chiozza*) ein Chlorid erhalten, welches, obgleich durch eine Reaction dargestellt, nach welcher man die Bildung des zweiatomigen Salicylchlorids hätte erwarten sollen, das Verhalten des mit diesem isomeren Chlorbenzoylchlorids zeigte, in so fern es bei Einwirkung von Wasser Chlorbenzoësäure erzeugt. Meine oben erwähnten Versuche und ebenso die Versuche von Limpricht und v. Uslar**) schienen diese Angaben zu bestätigen. Bald indefs theilte Couper***) eine Untersuchung mit, in welcher er behauptete, dafs das erwähnte Destillationsproduct mit Wasser keine Chlorbenzoësäure, sondern vielmehr Salicylsäure gebe, und dafs es weder Salicylchlorid noch Chlorbenzoylchlorid sei, sondern vielmehr eine phosphorhaltige Verbindung von der Formel : $C_7H_4Cl_2PO_3$. Diese Resultate sind unter einander in directem Widerspruch, aber sie stimmen beide mit den jetzt herrschenden theoretischen Ansichten. Die Bildung des Chlorbenzoylchlorids aus Salicylsäure, damals vereinzelt, hat in der That seitdem in der Bildung des Chlorpropionylchlorids aus Milchsäure ein Analogon gefunden. Der von Couper beschriebene Körper dagegen kann als eine directe Vereinigung von Phosphoroxychlorid mit dem Anhydrid der Salicylsäure betrachtet werden, oder auch als eine einem gemischten Typus zugehörige Verbindung der Radicale Salicyl und Phosphoryl, nach der Formel :

*) Diese Annalen LXXXIII, 317.

**) Daselbst CII, 259.

***) Daselbst CIX, 369; Compt. rend. XLVI, 1107.

$$\left.\begin{matrix} C_7''H_4\Theta \\ P'''\Theta \end{matrix}\right\}\begin{matrix} Cl_3 \\ \Theta \end{matrix};$$

Typus : $\frac{H_3Cl_3}{H_2\Theta} = H_2\Theta + 3\,HCl.$

Drion *) hatte seinerseits durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Gaultheriaöl ein Chlorid erhalten, welches er im Uebereinstimmung mit Gerhardt **) als das wirkliche Salicylchlorid (einatomig) ansieht; er sprach die Vermuthung aus, dafs aus diesem Chlorid durch die bei der Destillation stattfindende Zersetzung Chiozza's Chlorbenzoylchlorid entstehe; und er betrachtet die Existenz dieses letzteren Chlorids, die von Couper in Zweifel gezogen worden war, dadurch als vollständig bewiesen, dafs nicht nur Chlorbenzoësäure, sondern auch Chlorbenzamid daraus erhalten werden könne.

Nachdem dann Limpricht und von Uslar ***) durch Zersetzung des Sulfobenzoylchlorids ebenfalls eine Chlorbenzoësäure dargestellt hatten, verglichen sie die Eigenschaften der so erhaltenen mit den Eigenschaften der nach Chiozza's Methode bereiteten Chlorbenzoësäure und kamen zu dem Schlufs, dafs beide Säuren isomer, in ihren Eigenschaften aber wesentlich verschieden seien.

In der letzten Zeit endlich haben Kolbe und Lautemann angekündigt, dafs die aus Salicylsäure erhaltene Chlorbenzoësäure durch Einwirkung von Natrium-Amalgam in eine Säure umgewandelt werden könne, die mit der gewöhnlichen Benzoësäure zwar gleich zusammengesetzt, in ihren Eigenschaften aber verschieden sei. Diese letztere

---

*) Diese Annalen XCII, 313; CIX, 378; Compt. rend. XXXIX, 122; XLVI, 1228.

**) Diese Annalen LXXXIX, 360.

***) Daselbst CII, 259.

Ankündigung namentlich veranlafst mich zur Mittheilung meiner Resultate, die ich im Folgenden möglichst kurz zusammendrängen will.

I. Läfst man Phosphorsuperchlorid auf Salicylsäure oder auf Gaultheriaöl einwirken und erhitzt man die flüssig gewordene Masse längere Zeit, zur Verjagung des gebildeten Phosphoroxychlorids und des überschüssigen Phosphorsuperchlorids auf 180 bis 200°, so wird ein Product erhalten, welches die von Drion angegebenen Eigenschaften besitzt*) und beim Zersetzen mit Wasser nur Salicylsäure und keine Monochlorbenzoësäure erzeugt**). Wird dieses Product der Destillation unterworfen, so erhält man ein flüchtiges Chlorid, welches alle Eigenschaften von Chiozza's Chlorbenzoylchlorid besitzt.

Ich habe diesen Versuch mehr als 20mal wiederholt und dabei mehrmals beträchtliche Mengen der Materialien und in sehr wechselnden Verhältnissen in Arbeit genommen. Ich habe niemals den von Couper beschriebenen Körper erhalten, der nach diesem Chemiker bei 285 bis 295° überdestillirt. Ich habe vielmehr stets beobachtet, dafs, sobald die Temperatur der überdestillirenden Dämpfe auf höchstens 280° gestiegen ist, der Rückstand in der Retorte sich unter heftigem Aufblähen und mit Hinterlassung einer schwarzen blasigen Masse zersetzt. Ich habe mich aufserdem überzeugt,

---

*) Vgl. auch : Gerhardt, Traité III, 229, 265, 343.

**) Dieses nicht destillirte Chlorid gab bei einer Analyse 39 pC. Chlor und nur 3 pC. Phosphor; Couper's Verbindung enthält 11,5 pC. Phosphor; das zweiatomige Salicylchlorid = $\overline{C}_7H_4\overline{O}Cl_2$ enthält 46 pC., das einatomige Salicylchlorid = $\overline{C}_7H_5\overline{O}_2Cl$: 26 pC. Chlor. Nimmt man an, der Phosphor sei in diesem Product als PCl_5 enthalten, so bleiben 21 pC.; nimmt man an er sei als $P\overline{O}Cl_3$ beigemengt, so bleiben 28 pC. Chlor in der organischen Verbindung.

dafs 1 Molecul Methylsalicylsäure nur 1 Molecul Phosphorsuperchlorid zu zersetzen im Stande ist, und dafs alles im Ueberschufs zugesetzte Phosphorsuperchlorid bei der ersten Destillation unverändert überdestillirt. Ich habe ferner gefunden, im Widerspruch mit den Angaben von Couper, dafs eine beträchtliche Menge von Phosphoroxychlorid gebildet wird; und ich bin im Stande gewesen, durch Rectification von einem Theil der erhaltenen Producte mehr als 300 Grm. eines unter 115° überdestillirenden Phosphorchlorids darzustellen, welches wesentlich Phosphoroxychlorid ist, aber, wie ich gleich zeigen werde, auch Phosphorchlorür enthält. Ich habe endlich gefunden, dafs der Rückstand in der Retorte, man mag die Destillation zu Ende führen oder in irgend einer Periode unterbrechen, bei Zersetzung mit Wasser oder Kali wesentlich Salicylsäure liefert, die nur Spuren von Chlorbenzoësäure enthält.

Das Product dieser ersten Destillation zeigt das Verhalten eines gechlorten Benzoylchlorids. Es zersetzt sich mit Wasser oder mit Alkalien unter Bildung einer gechlorten Benzoësäure*). Es giebt mit Ammoniaklösung oder beim Zusammenreiben mit kohlensaurem Ammoniak ein gechlortes Benzamid, und es erzeugt endlich mit Alkohol einen gechlorten Benzoëäther. Es steht also offenbar zur Salicylsäure genau in demselben Verhältnifs wie das Chlorpropionylchlorid (Lactylchlorid) zur Milchsäure.

Zahlreiche Analysen des so erhaltenen Chlorids haben gezeigt, dafs dieser Körper nicht rein erhalten werden kann. Das Product wird im Gegentheil stets unreiner und namentlich stets reicher an Chlor, je öfter man es durch Rectification zu

*) Die letzten kurz vor dem Aufblähen des Retorteninhalts überdestillirenden Tropfen geben indefs beim Zersetzen mit Wasser neben viel Chlorbenzoësäure auch etwas Salicylsäure.

reinigen sucht*). Eben so zeigen die aus Chloriden von verschiedener Darstellung gewonnenen Producte (Säure, Amid und namentlich Aether) eine sehr wechselnde Zusammensetzung. Bisweilen entspricht der Chlorgehalt einer einfach-gechlorten Benzoylverbindung, in anderen Fällen dagegen ist er beträchtlich gröfser.

Ich habe schliefslich gefunden, dafs das im ersten Destillationsproduct neben viel Phosphoroxychlorid und einer mehr oder weniger grofsen Menge von Phosphorsuperchlorid enthaltene Monochlorbenzoylchlorid bei jeder Destillation Zersetzung erleidet. Bei jeder Destillation zersetzt sich gegen Ende der in der Retorte bleibende Theil unter Aufblähen und das Monochlorbenzoylchlorid geht dabei in Bichlorbenzoylchlorid über.

Die Bildung des Bichlorbenzoylchlorids aus dem Monochlorbenzoylchlorid ist schwer verständlich. Man mufs annehmen, dafs entweder das anwesende Phosphorchlorid oder ein Theil des Chlorbenzoylchlorids selbst Reduction und resp. Zersetzung erleidet, und dafs so ein Theil des Chlors auf das Monochlorbenzoylchlorid substituirend einwirkt. Ich habe in der That aus den oben erwähnten, bei solchen Rectificationen gewonnenen Chloriden des Phosphors eine nicht unbedeutende Menge Phosphorchlorür abdestilliren können.

II. *Monochlorbenzoylverbindungen.* — Zur Darstellung dieser einfach gechlorten Verbindungen mufs das bei der ersten Destillation erhaltene Product direct und ohne Rectification verwendet werden. Durch Zersetzung dieses Productes mit Wasser oder Kali erhält man die :

---

*) Von den zahlreichen Chlorbestimmungen will ich beispielsweise drei anführen. Es wurde erhalten : 42,16 pC.; 46,46 pC.; 48,19 pC. Chlor. Das Monochlorbenzoylchlorid verlangt : 40,6 pC., das Bichlorbenzoylchlorid : 50,8 pC. Chlor.

Monochlorbenzoësäure. — Ich werde auf die Eigenschaften dieser Säure nachher zurückkommen. Bei der Analyse der reinen Säure wurden folgende Resultate erhalten :

0,3668 Grm. gaben 0,7214 Grm. Kohlensäure und 0,1122 Grm. Wasser.

0,4132 Grm. gaben 0,3808 Grm. Chlorsilber.

Daraus berechnet sich :

	Theorie		Versuch
C_7	84	53,67	53,64
H_5	5	3,20	3,40
Cl	35,5	22,68	22,80
O_2	32	20,45	—
	156,5	100,00.	

Bei der Analyse einer weniger reinen Säure, die theils aus rectificirten Chloriden, theils aus den nachher zu beschreibenden Chlorbenzoësäureäthern dargestellt war, wurde erhalten :

I. 0,3776 Grm. gaben 0,7342 Grm. Kohlensäure und 0,1122 Grm. Wasser.

0,2080 Grm. gaben 0,2062 Grm. Chlorsilber.

II. 0,3520 Grm. gaben 0,6720 Grm. Kohlensäure und 0,1034 Grm. Wasser.

0,2470 Grm. gaben 0,2450 Grm. Chlorsilber.

III. 0,2036 Grm. gaben 0,4044 Grm. Kohlensäure und 0,0672 Grm. Wasser.

0,3578 Grm. gaben 0,3351 Grm. Chlorsilber.

IV. 0,3962 Grm. gaben 0,7666 Grm. Kohlensäure und 0,1188 Grm. Wasser.

V. 0,2236 Grm. gaben 0,4356 Grm. Kohlensäure und 0,0684 Grm. Wasser.

0,2112 Grm. gaben 0,2150 Grm. Chlorsilber.

Danach enthalten 100 Theile :

	berechnet für $C_7H_5ClO_2$	gefunden					berechnet für $C_7H_4Cl_2O_2$
		I.	II.	III.	IV.	V.	
C	53,67	53,03	52,07	54,17	52,77	53,12	43,9
H	3,20	3,30	3,26	3,67	3,33	3,40	2,1
Cl	22,68	24,52	24,5	23,16	—	25,18	37,2.

Monochlorbenzoësaures Calcium ist selbst in kaltem Wasser sehr löslich und wird beim Verdunsten in kleinen prismatischen Krystallen erhalten. In siedendem Alkohol löst es sich wenig und scheidet sich beim Erkalten in feinen Nadeln aus.

Das aus Wasser krystallisirte Salz ist wasserhaltig.

0,6244 Grm., im Vacuum getrocknet, verloren bei 120° 0,0560 Grm.; das getrocknete Salz (0,5684 Grm.) gab 0,2238 Grm. schwefelsaures Calcium.

Die Rechnung verlangt:

$C_7H_4ClCaO_2 + H_2O$ enthält 9,29 pC. Wasser; gefunden 8,97 pC.
$C_7H_4ClCaO_2$ „ 11,39 „ Calcium; „ 11,58 „

Monochlorbenzoësaures Baryum ist ebenfalls in Wasser sehr löslich. Beim freiwilligen Verdunsten werden weiſse, aus mikroscopischen Nadeln bestehende Krystalle erhalten. Die bis zur Syrupconsistenz eingedampfte Masse erstarrt beim Erkalten zu strahlig-krystallinischer Masse (Analyse I). Das Salz krystallisirt aus heiſser alkoholischer Lösung in weiſsen Nadeln (Analyse II). Aus der alkoholischen Lösung werden durch Aether weiſse Nadeln gefällt.

I. Das aus Wasser krystallisirte Salz ist wasserfrei. 0,4230 Grm. gaben 0,2210 Grm. schwefelsaures Baryum.

II. Das aus Alkohol krystallisirte Salz scheint wasserhaltig. 0,4086 Grm. über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet verloren bei 140° 0,0272 Grm.; die bleibenden 0,3814 Grm. gaben 0,1972 Grm. schwefelsaures Baryum.

Die Rechnung verlangt:

$C_7H_4ClBaO_2 + H_2O$ enthält 7,43 pC. Wasser; gefunden 6,65.

		I.	II.
$C_7H_4ClBaO_2$	enthält 30,59 pC. Baryum; gefunden	30,72	30,41.

Monochlorbenzoësaures Silber ist ein völlig weiſser Niederschlag, der sich in siedendem Wasser etwas löst und beim Erkalten in groſsen Krystallschuppen ausfällt.

0,2224 Grm., bei 140° getrocknet, gaben 0,1210 Grm. Chlorsilber. Die Formel $C_7H_4ClAgO_2$ verlangt 40,98 pC. Silber; gefunden 40,95.

*Quecksilber*oxydulsalze geben mit einer Lösung von monochlorbenzoësaurem Ammonium einen weiſsen Nieder-

schlag. Das *Bleisalz* wird aus einer Lösung von essigsaurem Blei als weifser Niederschlag erhalten, der sich in siedendem Wasser löst und beim Erkalten grofskrystallinisch ausscheidet. Das schönste und zugleich ein sehr characteristisches Salz der Monochlorbenzoësäure ist das *Kupfersalz*. Mischt man kalte Lösungen von monochlorbenzoësaurem Ammoniak und schwefelsaurem Kupfer, so entsteht, selbst wenn concentrirte Lösungen angewandt werden, anfangs kein Niederschlag, aber die grüne Flüssigkeit setzt bald (selbst wenn ziemlich verdünnte Lösungen angewandt wurden) grofse Krystalle von sattgrüner Farbe ab. Werden beide Lösungen heifs gemischt, so entsteht augenblicklich ein blaugrüner amorpher Niederschlag, der sich rasch in ein krystallinisches sattgrünes Krystallpulver umwandelt. Das einmal gebildete Salz ist selbst in siedendem Wasser fast unlöslich.

Nitrochlorbenzoësäure. — Wird Monochlorbenzoësäure in reine rauchende Salpetersäure (spec. Gew. 1,5) eingetragen, so löst sich dieselbe rasch auf. Bleibt die Lösung einige Tage sich selbst überlassen, so scheiden sich grofse rhombische Krystalle aus. Aus der Mutterlauge wird durch Zusatz von Wasser ein weifses Krystallpulver in reichlicher Menge gefällt. Die Säure löst sich, unter theilweisem Schmelzen, in siedendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in langen platten Nadeln aus, die der Benzoësäure sehr ähnlich sind. Die Säure sublimirt theilweise ohne Zersetzung.

0,3042 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,4634 Grm. Kohlensäure und 0,0604 Grm. Wasser.

Die Formel $C_7H_4Cl(NO_2)O_2$ verlangt :

	Theorie	Versuch
C	41,68	41,22
H	1,98	2,20.

Monochlorbenzoëäther, durch Zersetzen des bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Methylsalicylsäure erhaltenen Chlorids mit Alkohol erhalten, ist eine farblose, in

Wasser unlösliche Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch, die bei 238 bis 242° siedet. Bei der Analyse wurde gefunden :

I. 0,2557 Grm. gaben 0,5440 Grm. Kohlensäure und 0,1132 Grm. Wasser.

0,2524 Grm. gaben 0,1976 Grm. Chlorsilber.

II. 0,2419 Grm. gaben 0,5188 Grm. Kohlensäure und 0,1094 Grm. Wasser.

0,3060 Grm. gaben 0,2365 Grm. Chlorsilber.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C_9	108	58,54	58,02	58,49
H_9	9	4,88	4,92	5,03
Cl	35,5	19,24	19,36	19,14
O_2	32	17,34	—	—
	184,5	100,00.		

Wird Monochlorbenzoëäther mit wässerigem Ammoniak zusammengestellt, so scheiden sich nach einigen Wochen lange Krystallnadeln von Monochlorbenzamid aus. Durch Zersetzung des Aethers mit Kali wird Monochlorbenzoësäure erhalten (Analyse III und IV, Seite 151).

Monochlorbenzamid. — Man erhält dieses Amid durch Zersetzen des rohen Monochlorbenzoylchlorids mit wässerigem Ammoniak, durch Zusammenreiben des Chlorids mit kohlensaurem Ammoniak, oder auch durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Monochlorbenzoëäther.

Das Monochlorbenzamid ist in Aether, in Alkohol und in siedendem Wasser leicht, in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich. Es krystallisirt beim Erkalten der heifsen wässerigen Lösung in langen völlig weifsen Nadeln. Durch Verdunsten einer Lösung in Alkohol, in Aether oder in einem Gemenge beider Flüssigkeiten erhält man lange, prachtvoll atlasglänzende Krystalle. Es schmilzt bei 139° und sublimirt unzersetzt.

0,3282 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,6506 Grm. Kohlensäure und 0,1202 Grm. Wasser.

0,2810 Grm. gaben 0,2708 Grm. Chlorsilber.

		Theorie	Versuch
C_7	84	54,02	54,06
H_6	6	3,86	4,07
Cl	35,5	22,83	23,80
O	16	10,28	—
N	14	9,01	—
	155,5	100,00.	

Chlorbenzoylanilid. — Läfst man Chlorbenzoylchlorid auf wässeriges Anilin einwirken, so scheidet sich unter Erhitzen ein Oel aus, welches krystallinisch erstarrt. Das Chlorbenzoylanilid ist selbst in siedendem Wasser nur wenig löslich; es krystallisirt beim Erkalten in feinen weifsen Nadeln. In heifsem Alkohol löst es sich leicht und scheidet sich zum grofsen Theil beim Erkalten in grofsen weifsen Nadeln aus. Es schmilzt in siedendem Wasser und erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

0,4320 Grm. gaben 1,0618 Grm. Kohlensäure und 0,1772 Grm. Wasser.

		Theorie	Versuch
C_{13}	156	67,38	67,03
H_{10}	10	4,32	4,33
Cl	35,5	15,34	—
O	16	6,91	—
N	14	6,05	—
	231,5	100,00.	

III. *Bichlorbenzoylverbindungen.* — Ich habe oben erwähnt, dafs das Monochlorbenzoylchlorid bei jeder Rectification Zersetzung erleidet und schliefslich in Bichlorbenzoylchlorid übergeht. Es ist mir nicht gelungen, dieses Chlorid in reinem Zustande zu erhalten; aber ich habe mich durch wiederholte Versuche überzeugt, dafs man durch oft wiederholte Rectification, freilich unter Verlust der gröfseren Menge der angewandten Substanz, zuletzt ein Chlorid erhält, wel-

ches bei Zersetzung mit Alkohol nicht Monochlorbenzoëäther, sondern Bichlorbenzoëäther liefert. Merkwürdigerweise aber giebt dasselbe Chlorid beim Zersetzen mit Kali Monochlorbenzoësäure und eben so beim Zersetzen mit Ammoniak Monochlorbenzamid, welche indefs beide stets etwas Chlor mehr enthalten (2 bis 3 pC.), als die reinen Monochlorbenzoylverbindungen.

Bichlorbenzoëäther. — Dieser Aether gleicht in seinen Eigenschaften vollständig dem Monochlorbenzoëäther; sein Siedepunkt liegt nur wenige Grade höher; 245°.

I. 0,4148 Grm. gaben 0,7522 Grm. Kohlensäure und 0,1406 Grm. Wasser.
0,3425 Grm. gaben 0,4490 Grm. Chlorsilber.
II. 0,4873 Grm. gaben 0,6150 Grm. Chlorsilber.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C_9	108	49,32	49,46	—
H_8	8	3,65	3,77	—
Cl_2	71	32,42	32,64	31,2
O_2	32	14,61	—	—
	219	100,00.		

Der Bichlorbenzoëäther zeigt ein höchst merkwürdiges Verhalten. Er wird von einer wässerigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd nicht angegriffen; setzt man aber so viel Alkohol zu, dafs sich der Aether löst, so entsteht augenblicklich ein reichlicher Niederschlag von Chlorsilber. Er wird von wässeriger Kalilauge nur langsam zersetzt, alkoholische Kalilösung zersetzt ihn leichter. In beiden Fällen entsteht *Mono*chlorbenzoësäure (Analyse V), während gleichzeitig viel Chlorkalium gebildet wird. Stellt man den Bichlorbenzoëäther mit wässerigem Ammoniak zusammen, so wird bald Chlorammonium erzeugt und es scheidet sich allmälig ein krystallisirtes Amid aus, dessen Chlorgehalt nur wenig höher ist als der des Monochlorbenzamids.

IV. Limpricht und v. Uslar haben (in der oben erwähnten Abhandlung) gezeigt, dafs die von ihnen aus dem Sulfobenzoylchlorid dargestellte Chlorbenzoësäure in ihren Eigenschaften verschieden ist von der Monochlorbenzoësäure aus Salicylsäure. Meine Versuche bestätigen die Angaben dieser Chemiker und zeigen noch ein paar weitere Verschiedenheiten.

Die Chlorbenzoësäure aus Salicylsäure krystallisirt leicht in grofsen völlig weifsen Nadeln, beim Verdunsten einer ätherischen Lösung sogar in grofsen Krystallen; sie schmilzt leicht in siedendem Wasser, ihr Schmelzpunkt liegt bei 137° — Die Säure von Limpricht und v. Uslar wurde nie in gröfseren Nadeln erhalten; ihr Schmelzpunkt liegt bei 140°; es wird von ihr nicht angegeben, dafs sie unter Wasser schmelze.

Die Säure aus Salicylsäure giebt ein aus Wasser in wasserfreien Krystallen sich abscheidendes Barytsalz; das Barytsalz der Chlorbenzoësäure von Limpricht und v. Uslar enthält Krystallwasser (1 $H_2\Theta$). Das Kalksalz der Chlorbenzoësäure aus Salicylsäure enthält 1 $H_2\Theta$; das entsprechende Salz der aus Sulfobenzoylchlorid erhaltenen Säure $1^1/_2$ $H_2\Theta$.

Das Chlorbenzoylamid aus Sulfobenzoylchlorid bildet gelbe blätterige Krystalle, die bei 122° schmelzen. Das Chlorbenzoylamid aus Salicylsäure wird stets in weifsen Nadeln oder als grofse atlasglänzende Prismen erhalten; es schmilzt bei 139°.

Die Nitrochlorbenzoësäure von Limpricht und v. Uslar wird durch Wasser aus der Salpetersäurelösung nicht gefällt; sie krystallisirt aus der mit Wasser versetzten Lösung bei längerem Stehen; sie schmilzt bei 118° und krystallisirt nicht beim Erkalten der heifsen wässerigen Lösung. — Die Nitrochlorbenzoësäure aus Salicylsäure krystallisirt

direct aus der Salpetersäurelösung; sie wird aus dieser Lösung von Wasser vollständig gefällt; sie fängt erst bei 150° zu schmelzen an und krystallisirt leicht beim Erkalten der heifsen wässerigen Lösung in langen, der Benzoësäure ähnlichen Blättchen.

V. Die Monochlorbenzoësäure aus Salicylsäure wird durch Natriumamalgam ziemlich leicht in eine mit der Benzoësäure gleich zusammengesetzte Säure übergeführt, die indefs in einigen Eigenschaften von der Benzoësäure abweicht. Man erhält diese Säure niemals in Form der für die Benzoësäure so characteristischen platten Nadeln. Beim Erkalten einer heifsen wässerigen Lösung scheidet sie sich vielmehr in weifsen mikroscopischen, zu Körnern gruppirten Nadeln aus. Selbst beim Verdunsten einer Lösung in verdünntem Alkohol erhält man äufserst kleine Nadeln, die zu Sternen gruppirt sind. Die Säure ist wie die Benzoësäure flüchtig und die durch Sublimation erhaltenen Krystalle zeigen mit der sublimirten Benzoësäure grofse Aehnlichkeit. Eine vergleichende Bestimmung des Schmelzpunkts zeigte, dafs die aus Salicylsäure erhaltene Benzoësäure bei 114,5° genau in demselben Zustande des Schmelzens ist, wie die gewöhnliche Benzoësäure bei 120°. Sie schmilzt wie die gewöhnliche Benzoësäure leicht in siedendem Wasser. *) — Auch die Salze der aus Monochlorbenzoësäure erhaltenen Säure scheinen von den gewöhnlichen Benzoësäure-Salzen verschieden zu sein. Ich habe diesen Gegenstand indefs bis jetzt nicht weiter verfolgen können und erwähne nur, dafs das Ammoniaksalz der aus Salicylsäure erhaltenen Säure mit schwefelsaurem Kupfer einen blafsblauen amorphen Niederschlag

*) Ich habe diese Eigenschaft, in siedendem Wasser zu schmelzen, bei allen mir zu Gebote stehenden Proben von Benzoësäure von sehr verschiedener Herkunft gefunden.

giebt, während das Kupfersalz der gewöhnlichen Benzoësäure sich krystallinisch ausscheidet.

Bei der Analyse der aus Chlorbenzoësäure erhaltenen Säure wurden von 0,2360 Grm. erhalten 0,5926 Grm. Kohlensäure und 0,1080 Grm. Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	68,8	68,52
H_6	6	4,9	5,08
O_2	32	26,3	—

VI. Die aus Salicylsäure dargestellte Monochlorbenzoësäure kann wieder in Salicylsäure übergeführt werden. Ich bin indefs nicht im Stande gewesen, eine Reaction aufzufinden, durch welche diese Umwandlung in netter Weise erzielt werden kann.

Man kann das monochlorbenzoësaure Silber mit Wasser kochen und selbst bis auf 200° erhitzen, ohne dafs es Zersetzung erleidet. Man kann eben so Monochlorbenzoësäure mit wässeriger oder alkoholischer Kalilösung auf 200°, oder mit trockenem Aetzkali auf 250° erhitzen, ohne dafs Salicylsäure gebildet wird. Eben so kann Monochlorbenzoëäther mit alkoholischer Lösung von Alkoholnatrium auf 200° erhitzt werden, ohne dafs eine Salicylverbindung entsteht. Wenn man aber Monochlorbenzoësäure in schmelzendes Kalihydrat einträgt, oder zweckmäfsiger, wenn man Monochlorbenzoësäure mit gepulvertem Kalihydrat mengt und das Gemenge bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt, so wird Salicylsäure gebildet.

Aus den im Vorhergehenden besprochenen Thatsachen — Uebergang der Salicylsäure in Chlorbenzoësäure und eine mit der Benzoësäure gleich zusammengesetzte Säure, und

Rückbildung von Salicylsäure aus Chlorbenzoësäure — könnte, namentlich wenn man für den Augenblick von der Verschiedenheit der beiden Monochlorbenzoësäuren, von der Verschiedenheit der beiden Benzoësäuren und von der Isomerie der Oxybenzoësäure mit der Salicylsäure absieht, der Schlufs gezogen werden : die Salicylsäure stehe zur Benzoësäure in demselben Verhältnifs, wie die Milchsäure zur Propionsäure und wie die Glycolsäure zur Essigsäure.

Man hätte :

Essigsäure: $\left.\begin{matrix}\text{C}_2\overset{\prime}{\text{H}}_3\text{O}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O}$; Propionsäure: $\left.\begin{matrix}\text{C}_3\overset{\prime}{\text{H}}_5\text{O}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O}$; Benzoësäure: $\left.\begin{matrix}\text{C}_7\overset{\prime}{\text{H}}_5\text{O}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O}$.

Glycolsäure: $\left.\begin{matrix}\text{C}_2\overset{\prime\prime}{\text{H}}_2\text{O}\\ \text{H}_2\end{matrix}\right\}\text{O}_2$; Milchsäure: $\left.\begin{matrix}\text{C}_3\overset{\prime\prime}{\text{H}}_4\text{O}\\ \text{H}_2\end{matrix}\right\}\text{O}_2$; Salicylsäure: $\left.\begin{matrix}\text{C}_7\overset{\prime\prime}{\text{H}}_4\text{O}\\ \text{H}_2\end{matrix}\right\}\text{O}_2$.

Die Monochlorbenzoësäure entspräche der Monochloressigsäure oder der Chlorpropionsäure; man könnte sie entweder als Chlorsubstitutionsproduct der Benzoësäure oder aber, um ihre Beziehungen zur Salicylsäure auszudrücken, als eine dem Typus $H_2O + HCl$ zugehörige Verbindung des Radicals der Salicylsäure betrachten :

	Chloressigsäure	Chlorpropionsäure	Chlorbenzoësäure
	$\left.\begin{matrix}\text{C}_2\overset{\prime}{\text{H}}_2\text{Cl}\text{O}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O}$	$\left.\begin{matrix}\text{C}_3\overset{\prime}{\text{H}}_4\text{Cl}\text{O}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O}$	$\left.\begin{matrix}\text{C}_7\overset{\prime}{\text{H}}_4\text{Cl}\text{O}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O}$
oder :	$\left.\begin{matrix}\text{C}_2\overset{\prime\prime}{\text{H}}_2\text{O}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\text{Cl}\\ \text{O}\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\text{C}_3\overset{\prime\prime}{\text{H}}_4\text{O}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\text{Cl}\\ \text{O}\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\text{C}_7\overset{\prime\prime}{\text{H}}_4\text{O}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\text{Cl}\\ \text{O}\end{matrix}$

Der Chlorbenzoëäther könnte durch zwei entsprechende Formeln dargestellt werden. Er entspricht in der That dem Chlormilchsäureäther von Wurtz (Chlorpropionsäureäther) und dem Chlorkohlensäureäther von Dumas und Peligot (Chlorameisensäureäther).

Chlorkohlensäureäther	Chlormilchsäureäther	Chlorbenzoëäther
$\left.\begin{matrix}\acute{C}ClO\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_3\acute{H}_4ClO\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_7\acute{H}_4ClO\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O$
oder : $\left.\begin{matrix}C''O\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}C_3''H_4O\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}C_7''H_4O\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix}$

Diese einfachen Beziehungen werden indefs dadurch einigermafsen zweifelhaft, dafs die aus Salicylsäure erhaltene Chlorbenzoësäure von der aus Sulfobenzoylchlorid dargestellten verschieden ist; dafs die aus Salicylsäure erhaltene Benzoësäure mit der gewöhnlichen Benzoësäure nicht identisch ist; dafs eine der Salicylsäure isomere Oxybenzoësäure existirt.

In der Klasse der *Fettkörper* sehen wir die Essigsäure durch Substitution in Chloressigsäure übergehen, aus welcher Glycolsäure und Glycolaminsäure (Glycocoll) erhalten werden; wir wissen, dafs die Glycolsäure durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid wieder Chloressigsäure erzeugt. Wir sehen ebenso die Milchsäure durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid in Chlorpropionsäure und in Propionsäure übergehen. Und wir kennen, bis jetzt wenigstens, nur *eine* Glycolsäure, nur *eine* Monochloressigsäure etc.

In der Klasse der *aromatischen Körper* dagegen scheinen alle diese Körper*) *zweimal*, das heifst in zwei isomeren Modificationen zu existiren. Man könnte daher annehmen, es gebe für die aromatischen Körper zwei parallel laufende Reihen isomerer Substanzen, während für die Fettkörper nur *eine* Reihe entsprechender Verbindungen existirt.

---

*) Und selbst die Verbindungen sauerstofffreier Radicale, z. B. Kresylalkohol und Benzylalkohol; Benzol und Parabenzol.

Essigsäure	Benzoësäure (gewöhnliche)	Benzoësäure (aus Salicylsäure)
$\mathrm{C_2\overset{\prime}{H}_3O}\left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}O$	$\mathrm{C_7\overset{\prime}{H}_5O}\left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}O$	$\mathrm{C_7\overset{\prime}{H}_5O}\left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}O$
Chloressigsäure	**Chlorbenzoësäure (von Limpricht u. v. Uslar)**	**Chlorbenzoësäure (aus Salicylsäure)**
$\mathrm{C_2\overset{\prime}{H}_2ClO}\left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}O$	$\mathrm{C_7H_4\overset{\prime}{Cl}O}\left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}O$	$\mathrm{C_7H_4\overset{\prime}{Cl}O}\left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}O$
Glycocoll	**Oxybenzaminsäure**	**Salicylaminsäure**
$\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}N$
$\mathrm{C_2\overset{\prime\prime}{H}_2O}\left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}O$	$\mathrm{C_7\overset{\prime\prime}{H}_4O}\left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}O$	$\mathrm{C_7\overset{\prime\prime}{H}_4O}\left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}O$
Glycolsäure	**Oxybenzoësäure**	**Salicylsäure**
$\mathrm{C_2\overset{\prime\prime}{H}_2O}\left.\begin{matrix}\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\mathrm{C_7\overset{\prime\prime}{H}_4O}\left.\begin{matrix}\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\mathrm{C_7\overset{\prime\prime}{H}_4O}\left.\begin{matrix}\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2.$

Man könnte glauben, daſs dieselben Reactionen, welche es gestatten, die Glieder der ersten Reihe in einander überzuführen, ähnliche Uebergänge innerhalb der beiden anderen Reihen ermöglichen; so jedoch, daſs stets ein derselben Reihe angehöriges Product erhalten werde. In der That sprechen fast alle bis jetzt bekannte Reactionen zu Gunsten dieser Anschauungsweise. Man kann aus Benzoësäure die Chlorbenzoësäure von Limpricht und v. Uslar darstellen; aus der nitrirten Benzoësäure erhält man Oxybenzaminsäure und Oxybenzoësäure. Audererseits kann aus Salicylsäure die Salicylaminsäure, die Chlorbenzoësäure und endlich eine mit der Benzoësäure gleich zusammengesetzte Säure erhalten werden und man kann die Chlorbenzoësäure wieder in Salicylsäure überführen.

Andere Thatsachen widersetzen sich indeſs einer so vollständigen Trennung der beiden Körpergruppen. Man weiſs durch die Versuche von Ettling*), daſs bei der Destillation

*) Diese Annalen LIII, 88.

von benzoësaurem Kupfer (also durch Oxydation der Benzoësäure) Salicylsäure gebildet wird, und ich habe gefunden, dafs diese Umwandlung der gewöhnlichen Benzoësäure in Salicylsäure auch noch in anderer Weise ausgeführt werden kann. Stellt man nämlich nach der von Peligot*) angegebenen Methode Monobrombenzoësäure dar und läfst man diese auf schmelzendes Kalihydrat einwirken, oder erhitzt man ein Gemenge von Monobrombenzoësäure mit gepulvertem Kalihydrat bis zum beginnenden Schmelzen, so wird Salicylsäure gebildet. Die Monobrombenzoësäure aus Benzoësäure verhält sich also dabei genau wie die Monochlorbenzoësäure aus Salicylsäure.

Im Angesicht dieser Thatsachen und bei dem unvollständigen Zustand unserer Kenntnisse über die Oxybenzoësäure und die aus der Salicylsäure gewonnene Benzoësäure, scheint es mir ungeeignet, jetzt schon die Ursache der Verschiedenheit dieser isomeren Körpergruppen durch theoretische Betrachtungen erklären zu wollen.

Ich will zum Schlufs noch eines Versuches erwähnen, welchen ich anstellte, um zu sehen, ob die Salicylsäure durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure direct zu Benzoësäure reducirt werden kann und ob sie so dieselbe Reaction zeigt, nach welcher es Lautemann gelang, die Milchsäure in Propionsäure umzuwandeln. Ich habe mich überzeugt, dafs diese Reduction nicht stattfindet, dafs vielmehr die Salicylsäure, wenn man sie mit wässeriger Jodwasserstoffsäure auf 280° erhitzt, sich in Kohlensäure und Carbolsäure spaltet. Kolbe wird darin wohl den experimentellen Beweis sehen,

*) Diese Annalen XXVIII, 246.

dafs die Salicylsäure zur Benzoësäure nicht in demselben Verhältnifs steht, wie die Milchsäure zur Propionsäure, dafs sie vielmehr wirkliche Phenyloxydkohlensäure ist. *)

Nachdem diese Abhandlung schon geschrieben und der belgischen Academie mitgetheilt war, kommt mir im Augusthefte dieser Annalen die Abhandlung von Kolbe und Lautemann über die Basicität und die Constitution der Salicylsäure zu. Nach den von diesen Chemikern mitgetheilten Versuchen kann kein Zweifel darüber sein, dafs die aus Salicylsäure dargestellte Benzoësäure (Salylsäure) von der gewöhnlichen Benzoësäure verschieden ist. Ich halte es indessen selbst jetzt noch für ungeeignet, auf theoretische Betrachtungen einzugehen, weil der für solche Betrachtungen nöthige thatsächliche Boden fehlt. Hat doch selbst Kolbe, der es bis jetzt in der wahren Erkenntnifs der wirklichen Lagerung der Atome am weitesten gebracht hat, in der Constitution dieser Körper keinen anderen Unterschied auffinden können, als dafs der eine, neben den Elementen die sonst organische Verbindungen zusammensetzen, noch ein weiches b, der andere dagegen ein hartes p enthält.

Was mich aber weiter noch von einer Discussion dieser Frage abhält, ist der Umstand, dafs dieselbe nicht wohl gegeben werden könnte, ohne die theoretischen Ansichten Kolbe's (die sich bis jetzt von einer Abhandlung zur andern stets geändert haben) und gleichzeitig die Art, wie er gelegentlich der Auffindung und Veröffentlichung seiner Ansichten andere Chemiker behandelt, zu kritisiren; eine Kritik, die ich wenn thunlich ganz, jedenfalls aber so lange als möglich vermeiden möchte.

*) Diese Annalen CXIII, 125.

Ueber die Acetoxybenzaminsäure, eine mit der Hippursäure isomere Säure;

von *G. C. Foster.*

(Der Belgischen Academie mitgetheilt den 2. Juli 1860).

Wenn man die Hippursäure als Benzoylglycocoll betrachtet, d. h. als Glycocoll, in welchem ein Atom Wasserstoff durch das Radical Benzoyl vertreten ist, so kann die Existenz einer analogen und isomeren Verbindung vorausgesehen werden, die sich von der Oxybenzaminsäure (Benzaminsäure, Amidobenzoësäure) durch Vertretung von einem Atom Wasserstoff durch das Radical Acetyl herleitet. Die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche *) haben diese Vermuthung bestätigt.

Die *Acetoxybenzaminsäure* kann auf verschiedene Weise dargestellt werden.

1) Wenn man Oxybenzaminsäure in einer zugeschmolzenen Röhre mit etwa dem halben Gewicht Essigsäuremonohydrat erhitzt (so also, dafs auf 1 Mol. Oxybenzaminsäure etwas mehr als 1 Mol. Essigsäure angewandt wird), so wird das Gemenge bei etwa 130 bis 140° flüssig und es erstarrt dann von Neuem bei etwa 160°. Werden 15 bis 20 Gramm Oxybenzaminsäure angewandt und wird das beim Erhitzen flüssig gewordene Gemenge sorgfältig gemischt, so ist die Einwirkung nach einstündigem Erhitzen auf 160° beendigt.

Die Reaction erfolgt nach der Gleichung :

$C_7H_7NO_2$	+	$C_2H_4O_2$	=	$C_9H_9NO_3$	+	H_2O
Oxybenzaminsäure		Essigsäure		Acetoxybenzaminsäure.		

*) Ausgeführt im Laboratorium des Prof. Kekulé in Gent.

2) Dasselbe Product entsteht, wenn man Acetylchlorid mit oxybenzaminsaurem Zink *) auf 100° erhitzt:

$$\underset{\text{Oxybenzaminsaures Zink}}{C_7H_6ZnNO_2} + \underset{\text{Acetylchlorid}}{C_2H_3OCl} = \underset{\text{Acetoxybenzaminsäure.}}{C_9H_9NO_3} + ZnCl$$

Mischt man die beiden Substanzen, so tritt bald Wärmeentwickelung ein, durch welche ein Theil des Acetylchlorids verflüchtigt wird; gleichzeitig erstarrt das Gemenge zu einer festen Masse, wahrscheinlich indem die beiden Substanzen direct zu einer der salzsauren Oxybenzaminsäure entsprechenden Verbindung zusammentreten. Erhitzt man dann in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100°, so schmilzt die Masse und wird dann beim Erkalten wieder fest.

3) Die Acetoxybenzaminsäure kann ferner erhalten werden durch Erhitzen von oxybenzaminsaurem Zink mit 2 Aeq. Essigsäure, und auch durch Erhitzen äquivalenter Mengen von salzsaurer Oxybenzaminsäure und essigsaurem Kalk (unter Zusatz von etwas Essigsäure). Beide Verfahren sind indefs zur Darstellung wenig geeignet, weil die Reaction erst bei verhältnifsmäfsig hohen Temperaturen eintritt und leicht unvollständig bleibt, insoferne das Gemenge nicht flüssig wird und defshalb nicht gemischt werden kann.

Die nach den beiden ersten Methoden dargestellte Acetoxybenzaminsäure kann leicht gereinigt werden. Man hat

---

*) Das oxybenzaminsaure Zink wird leicht erhalten, indem man eine Lösung von oxybenzaminsaurem Calcium mit einer Lösung von Chlorzink mischt. Es scheidet sich dabei als körniger Niederschlag aus, der in Wasser fast unlöslich ist. Es kann daher mit Vortheil zur Abscheidung der Oxybenzaminsäure aus unreinen Lösungen angewandt werden.

0,3624 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes wurden mit kohlensaurem Natron bis zur völligen Zersetzung gekocht; das erhaltene kohlensaure Zink gab beim Glühen 0,0921 Grm. Zinkoxyd. Diefs entspricht 20,42 pC. Zink, die Rechnung verlangt 21,16 pC.

nur nöthig, das Product der Einwirkung in einem Alkali zu lösen, die filtrirte Flüssigkeit mit Salzsäure niederzuschlagen und die gefällte Säure zwei- oder dreimal aus Wasser oder Alkohol zu krystallisiren. Bisweilen bleibt die Säure selbst nach wiederholter Krystallisation gefärbt; sie kann dann durch Digestion der heifsen alkoholischen Lösung mit Thierkohle farblos erhalten werden.

Die Acetoxybenzaminsäure enthält kein Krystallwasser, sie verliert bei 100° nicht an Gewicht.

Die Analyse führte zu den folgenden Resultaten :

1) 0,3788 Grm., dargestellt aus Essigsäure und Oxybenzaminsäure, gaben 0,8382 Grm. Kohlensäure und 0,1776 Grm. Wasser.
2) 0,2913 Grm., dargestellt aus Acetylchlorid und oxybenzaminsaurem Zink, gaben 0,6396 Grm. Kohlensäure und 0,1390 Grm. Wasser.
3) 0,4363 Grm. (von einer anderen Darstellung nach derselben Methode) gaben 0,9677 Grm. Kohlensäure und 0,1987 Grm. Wasser.
4) 0,4302 Grm. (von derselben Darstellung) mit Natronkalk *) verbrannt gaben 0,2375 Grm. Platin.
5) 0,4442 Grm. gaben 29,2 CC. Stickstoff bei 0° und 760 Mm., entsprechend 0,0367 Grm. Stickstoff.

	Berechnet		Gefunden				
			1.	2.	3.	4.	5.
C_9	108	60,33	60,36	59,88	60,49	—	—
H_9	9	5,03	5,02	5,23	5,06	—	—
N	14	7,82	—	—	—	7,80	8,25
O_3	48	26,82	—	—	—	—	—
		100,00					

Die *Acetoxybenzaminsäure* ist ein weifses, aus mikroscopischen Nadeln bestehendes Pulver. Sie ist in kaltem Wasser und in Aether fast unlöslich; sie löst sich wenig in siedendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol. Sie besitzt einen

*) Bei dieser Zersetzung wird fast aller Stickstoff in Form von Anilin abgeschieden.

bitteren, dem Salpeter ähnlichen Geschmack. Sie schmilzt bei 220 bis 230° und sublimirt schon bei niedrigeren Temperaturen.

Die Acetoxybenzaminsäure löst sich wie die mit ihr isomere Hippursäure in einer Lösung von phosphorsaurem Natron auf und wird aus der sauer reagirenden Flüssigkeit durch Zusatz einer Säure gefällt. Sie löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure und in Eisessig; aus beiden Lösungen wird sie durch Verdünnen mit Wasser ausgeschieden.

Die Acetoxybenzaminsäure kann mit Wasser und mit verdünnten Säuren gekocht werden, ohne Zersetzung zu erleiden. Wird sie dagegen mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Salzsäure in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt, so tritt Zersetzung ein; die Säure zerfällt unter Aufnahme von Wasser in Essigsäure und Oxybenzaminsäure. Dafs bei dieser Zersetzung Oxybenzaminsäure gebildet wird, habe ich durch Zersetzung der Acetoxybenzaminsäure mit Salzsäure und durch die Analyse der so erhaltenen salzsauren Oxybenzaminsäure nachgewiesen.

0,3767 Grm. der so erhaltenen salzsauren Oxybenzaminsäure gaben 0,6770 Grm. Kohlensäure und 0,1719 Grm. Wasser.

0,4399 Grm. gaben 0,3624 Grm. Chlorsilber.

	Theorie		Versuch
C_7	84	48,42	49,01
H_8	8	4,61	5,07
N	14	8,17	—
O_2	32	18,44	—
Cl	35,5	20,46	20,39
	173,5	100,00.	

Dafs als zweites Spaltungsproduct Essigsäure auftritt, zeigt der folgende Versuch. Die Acetoxybenzaminsäure wurde durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, vom Product etwa ein Viertheil abdestillirt und aus dem Destillat ein Barytsalz dargestellt.

0,8039 Grm. des bei 120° getrockneten Barytsalzes gaben 0,7345 Grm. schwefelsauren Baryt. Essigsaurer Baryt enthält :

	berechnet	gefunden
Baryum	53,73	53,72.

Der bei der oben erwähnten Destillation in der Retorte bleibende Rückstand erstarrt beim Erkalten zu Krystallen von schwefelsaurer Oxybenzaminsäure.

Wird Acetoxybenzaminsäure in alkoholischer Lösung mit Salzsäure erhitzt, so tritt ebenfalls Zersetzung ein; es entsteht Essigsäure, Essigäther, Oxybenzaminsäure und Oxybenzaminsäureäther. Die salzsauren Verbindungen der beiden letzteren Substanzen werden, nachdem der Alkohol abdestillirt ist, krystallisirt erhalten, konnten aber selbst durch Umkrystallisiren nicht getrennt werden. Die Analyse des Gemenges dieser Chloride gab die folgenden Resultate :

0,4748 Grm. gaben 0,3501 Grm. Chlorsilber.

0,3920 Grm. gaben 0,2924 Grm. Chlorsilber.

0,5091 Grm. gaben 0,9642 Grm. Kohlensäure und 0,2638 Grm. Wasser.

Daraus berechnen sich Zahlen, die zwischen den aus den Formeln der salzsauren Oxybenzaminsäure und des salzsauren Oxybenzaminsäureäthers hergeleiteten in der Mitte stehen. Man hat :

	berechnet		gefunden	
	salzsaure Oxybenzaminsäure	salzsaurer Oxybenzaminsäureäther		
C	48,42	53,60	51,65	—
H	4,61	5,96	5,76	—
Cl	20,46	17,62	18,24	18,45

Ich habe versucht, die der Benzoglycolsäure entsprechende Acetoxybenzoësäure darzustellen, indem ich Stickoxyd auf in starker Salpetersäure vertheilte Acetoxybenzaminsäure einwirken liefs und indem ich eine heifse wässerige Lösung von Acetoxybenzaminsäure der Einwirkung von salpetriger

Säure aussetzte. In beiden Fällen wurden Nitrosubstitutionsproducte erhalten.

Salze der Acetoxybenzaminsäure. — *Acetoxybenzaminsaures Kalium*, erhalten durch Digestion einer Lösung von Acetoxybenzaminsäure in starkem Alkohol mit kohlensaurem Kali, ist in Wasser und auch in Alkohol sehr löslich; es wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt.

Acetoxybenzaminsaures Natrium: $C_9H_8NaNO_3 + x\,H_2O$. — Wie das Kaliumsalz erhalten, krystallisirt leichter als dieses. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, unlöslich in Aether.

0,4680 Grm. bei 120 bis 130° getrocknet gaben 0,1636 Grm. schwefelsaures Natrium. Man hat:

	berechnet	gefunden
$C_9H_8NaNO_3$	11,44	11,32 pC. Natrium.

Acetoxybenzaminsaures Baryum: $C_9H_8BaNO_3 + 1^1/_2\,H_2O$; aus kohlensaurem Baryt und wässeriger Säure dargestellt. Es ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt beim Verdunsten in feinen Nadeln. Es löst sich leicht in verdünntem Alkohol, wird aber aus der concentrirten wässerigen Lösung durch absoluten Alkohol gefällt. Das Salz verliert nur einen Theil seines Krystallwassers bei 100°; zur Analyse wurde es bei 130 bis 145° getrocknet.

1,8854 Grm. lufttrocken (über Schwefelsäure) verloren bei 130 bis 145° 0,1812 Grm.

0,8776 Grm. verloren 0,0887 Grm.

0,6464 Grm. trockenes Salz gaben 0,3027 Grm. schwefelsaures Baryum.

0,3783 Grm. gaben 0,1774 Grm. schwefelsaures Baryum.

0,3918 „ „ 0,1824 „ „ „

0,9185 „ „ 1,4625 Grm. Kohlensäure und 0,2880 Grm. Wasser.

Daraus berechnet sich:

			berechnet	gefunden		
Krystallwasser : $1^1/_2\,H_2O$			9,87	9,61		10,11.
	berechnet		gefunden			
C$_9$	108	43,81	—	—	—	43,43
H$_8$	8	3,25	—	—	—	3,48
Ba	68,5	27,79	27,54	27,32	27,42	—
N	14	5,68	—	—	—	—
O$_3$	48	19,47	—	—	—	—
	246,5	100,00.				

Acetoxybenzaminsaures Calcium : $C_9H_8CaNO_3 + 1^1/_2\,H_2O$. — Wurde durch Neutralisiren der Säure mit Kalkmilch und Fällen des überschüssigen Kalkes mit Kohlensäure dargestellt. Es ist in kaltem Wasser nur wenig löslich und kann durch Erkalten der heifsen wässerigen Lösung in wohlausgebildeten Krystallen erhalten werden, die als dünne rhombische Tafeln erscheinen.

0,6428 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 130° 0,0810 Grm.

0,6300 Grm. verloren 0,0781 Grm.

0,2978 Grm., bei 130° getrocknet, gaben 0,1039 Grm. schwefelsaures Calcium.

0,2087 Grm. gaben 0,0722 Grm. schwefelsaures Calcium.

0,3420 Grm. gaben 0,6786 Grm. Kohlensäure und 0,1337 Grm. Wasser.

Daraus berechnet sich :

für das krystallisirte Salz : $C_9H_8CaNO_3 + 1^1/_2\,H_2O$.

	berechnet	gefunden	
Krystallwasser	12,0	12,6	12,4;

für das trockene Salz :

	Theorie		Versuch		
C$_9$	108	54,55	—	—	54,12
H$_8$	8	4,04	—	—	4,34
Ca	20	10,10	10,26	10,17	—
N	14	7,07	—	—	—
O$_3$	48	24,24	—	—	—
	198	100,00.			

Die Lösung eines acetoxybenzaminsauren Salzes giebt mit essigsaurem Blei einen Niederschlag, der in heifsem Wasser

schmilzt und sich allmälig auflöst. Salpetersaures Silber erzeugt nur in sehr concentrirten Lösungen einen Niederschlag. Chlorzink giebt mit mäfsig concentrirten Lösungen keine Fällung.

Acetoxybenzaminsäureäther. — Dafs beim Erhitzen von Acetoxybenzaminsäure mit Alkohol und Salzsäure Zersetzung eintritt, ist oben schon erwähnt worden. Der Aether der Acetoxybenzaminsäure kann demnach nicht nach der Methode dargestellt werden, nach welcher Stenhouse den Aether der Hippursäure erhielt. Ich habe daher versucht, diesen Aether durch Erhitzen von Acetoxybenzaminsäure mit Alkohol darzustellen. Bei etwa 150° wird eine in Aether lösliche und somit von der unzersetzten Säure trennbare Substanz erhalten, die sich in Alkohol und in siedendem Wasser löst und beim Erkalten der heifsen wässerigen Lösung sich in allmälig erstarrenden Oeltropfen abscheidet. Ich habe diese Substanz, die wahrscheinlich Acetoxybenzaminsäureäther ist, nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustand erhalten können. Sie scheint beim Kochen mit Wasser und auch beim Trocknen Zersetzung zu erleiden.

Cahours erwähnt *) unter dem Namen Glycobenzaminsäure einer Substanz, die er durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf oxybenzaminsaures Silber erhielt, von der er aber weder Eigenschaften noch Zusammensetzung angiebt.

Ich habe versucht, diese Benzoyloxybenzaminsäure durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf oxybenzaminsaures Zink darzustellen. Das Product der Einwirkung ist in der That eine Säure, die in kaltem Wasser und in Aether unlöslich, in Alkohol, Chloroform und siedendem Wasser etwas löslich ist. Sie zeigt in Form der mikroscopischen Krystalle und

*) Diese Annalen CIII, 90.

in Geschmack Aehnlichkeit mit der Acetoxybenzaminsäure. Eine Stickstoffbestimmung und zwei Verbrennungsanalysen gaben Zahlen, die mit den aus der Formel der Benzoyloxybenzaminsäure hergeleiteten annähernd übereinstimmen. Die Substanz zeigt indefs wenig nette Eigenschaften und konnte nicht völlig rein erhalten werden.

Es mag gestattet sein, den im Vorhergehenden beschriebenen Thatsachen ein paar Bemerkungen beizufügen über die Beziehungen, die zwischen der Acetoxybenzaminsäure und der Hippursäure stattfinden, und über die Art, wie beide Körper durch Formeln ausgedrückt werden können. Die Acetoxybenzaminsäure und die Hippursäure sind in Bezug auf Bildung, Eigenschaften und Zersetzung völlig analog. Man hat z. B. :

$C_7H_6ZnNO_2$	+	C_2H_3OCl	=	$C_9H_9NO_3$	+	ZnCl
Oxybenzamins. Zink		Acetylchlorid		Acetoxybenzaminsäure		
$C_2H_4ZnNO_2$	+	C_7H_5OCl	=	$C_9H_9NO_3$	+	ZnCl
Zinkglycocoll		Benzoylchlorid		Hippursäure.		

Man hat ebenso :

$C_9H_9NO_3$	+	H_2O	=	$C_2H_4O_2$	+	$C_7H_7NO_2$
Acetoxybenzaminsäure				Essigsäure		Oxybenzaminsäure
$C_9H_9NO_3$	+	H_2O	=	$C_7H_6O_2$	+	$C_2H_5NO_2$
Hippursäure				Benzoësäure		Glycocoll.

Die einfachste Art, diese Beziehungen durch Formeln auszudrücken, ist offenbar, dafs man die Acetoxybenzaminsäure als einen acetylhaltigen Abkömmling der Oxybenzaminsäure ansieht, das heifst als Oxybenzaminsäure, in welcher 1 At. H durch Acetyl ersetzt ist; und dafs man andererseits die Hippursäure als ein Benzoylderivat des Glycocolls betrachtet, d. h. als Glycocoll, in welchem 1 At. H durch Benzoyl vertreten ist. Es ist daher zunächst nöthig,

für das Glycocoll und die Oxybenzaminsäure selbst rationelle Formeln festzustellen, d. h. aufzusuchen, durch welche Formeln die Beziehungen beider Substanzen zu mit ihnen verwandten Körpern in klarster Weise dargestellt werden.

Das Glycocoll und die Oxybenzaminsäure nehmen entsprechende Stellen in zwei parallelen Reihen analoger Substanzen ein. Man hat :

Essigsäure	$C_2H_4O_2$;	$C_7H_6O_2$	Benzoësäure
Chloressigsäure	$C_2H_3ClO_2$;	$C_7H_5(NO_2)O_2$	Nitrobenzoësäure
Glycocoll	$C_2H_5NO_2$;	$C_7H_7NO_2$	Oxybenzaminsäure
Glycolsäure	$C_2H_4O_3$;	$C_7H_6O_3$	Oxybenzoësäure.

Man kann nun im Allgemeinen bei der Wahl der rationellen Formeln von zwei verschiedenen Gesichtspunkten ausgehen. Man kann entweder *ausschliefslich* die genetischen Beziehungen in Rücksicht ziehen und demnach die in Rede stehenden Substanzen durch Formeln ausdrücken, welche *nur* die genetischen Beziehungen zur Essigsäure und resp. Benzoësäure ausdrücken. Oder aber man kann die Formeln so wählen, dafs aufser diesen genetischen Beziehungen auch noch die Verschiedenheit, welche die einzelnen Glieder der Reihe in Betreff ihres chemischen Verhaltens zeigen, in der Formel ihren Ausdruck findet.

Das erste System des Formulirens führt, wenn man die Essigsäure und die Benzoësäure als dem Typus H_2O zugehörig betrachtet, zu den folgenden Formeln :

Essigsäure . .	$C_2H_3\left.\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right\}O$;	$C_7H_5\left.\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right\}O$	Benzoësäure
Chloressigsäure	$C_2H_2Cl\left.\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right\}O$;	$C_7H_4(NO_2)\left.\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right\}O$	Nitrobenzoësäure
Glycocoll . . .	$C_2H_2(H_2N)\left.\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right\}O$;	$C_7H_4(H_2N)\left.\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right\}O$	Oxybenzaminsäure
Glycolsäure . .	$C_2H_2(HO)\left.\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right\}O$;	$C_7H_4(H_2O)\left.\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right\}O$	Oxybenzoësäure.

Die zweite Methode führt zu den folgenden Formeln :

Essigsäure $\mathrm{C_2\overset{''}{H_2}\begin{matrix}H\\ \Theta\\ H\end{matrix}\Big\}\Theta}$; $\mathrm{C_7\overset{''}{H_4}\begin{matrix}H\\ \Theta\\ H\end{matrix}\Big\}\Theta}$ Benzoësäure; Typus $\begin{matrix}H\\ H\\ H\\ H\end{matrix}\Big\}\Theta$

Chloressigsäure $\mathrm{C_2\overset{''}{H_2}\begin{matrix}Cl\\ \Theta\\ H\end{matrix}\Big\}\Theta}$; $\mathrm{C_7\overset{''}{H_4}\begin{matrix}N\Theta_2\\ \Theta\\ H\end{matrix}\Big\}\Theta}$ Nitrobenzoësäure;

Glycocoll $\mathrm{C_2\overset{''}{H_2}\begin{matrix}H\\ H\\ \Theta\\ H\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}N\\ \\ \Theta\end{matrix}}$; $\mathrm{C_7\overset{''}{H_4}\begin{matrix}H\\ H\\ \Theta\\ H\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}N\\ \\ \Theta\end{matrix}}$ Oxybenzaminsäure; Typus $\begin{matrix}H\\ H\\ H\\ H\\ H\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}N\\ \\ \Theta\end{matrix}$

Glycolsäure $\mathrm{C_2\overset{''}{H_2}\begin{matrix}H\\ \Theta\\ H\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}\Theta\\ \\ \Theta\end{matrix}}$; $\mathrm{C_7\overset{''}{H_4}\begin{matrix}H\\ \Theta\\ H\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}\Theta\\ \\ \Theta\end{matrix}}$ Oxybenzoësäure; Typus $\begin{matrix}H\\ H\\ H\\ H\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}\Theta\\ \\ \Theta\end{matrix}$

Man sieht leicht, dafs bei den zuerst gegebenen Formeln der Typus derselbe bleibt, während das Radical sich ändert; dafs bei der zweiten Gruppe von Formeln dagegen das Radical stets dasselbe, der Typus aber für die verschiedenen Körper ein anderer ist.

Man könnte nun einwenden, es sei diefs keine *wesentliche* Verschiedenheit, vielmehr nur eine Verschiedenheit der *Form*; insofern diejenigen Elemente, die bei den ersten Formeln als den Wasserstoff des Radicals ersetzend und folglich mit diesem in eine Linie geschrieben sind, bei der zweiten Formelgruppe getrennt und über das Radical geschrieben sind. Giebt man diefs für den Augenblick zu, so bleibt immer die Frage, ob nicht die eine Art der Formeln vor der andern den Vorzug verdient. In dieser Hinsicht nun verdienen die folgenden Betrachtungen Berücksichtigung:

1) Die einzige stichhaltige Definition, die man von einem „zusammengesetzten Radical" geben kann, ist die folgende: ein Radical ist eine Gruppe von Atomen, die einer mehr oder weniger grofsen Zahl von Verbindungen gemeinsam ist und die bei Reactionen, durch welche die Substanz selbst in andere Substanzen übergeht, keine Veränderung erleidet. — Es ist daher unzulässig, in nahe verwandten und durch

einfache Metamorphose in einander überführbaren Körpern verschiedene Radicale anzunehmen.

2) Der einzige Zweck typischer Formeln ist der : die chemische Function der durch sie dargestellten Körper, das heifst die Natur der Metamorphosen, die diese Körper erfahren können, auszudrücken. — Es ist daher unzulässig, Körper, die in ihren Metamorphosen völlig verschieden sind, als demselben Typus zugehörig darzustellen.

Wenn man z. B. die Benzoësäure, die Nitrobenzoësäure und die Oxybenzaminsäure durch die Formeln ausdrückt :

Benzoësäure	Nitrobenzoësäure	Oxybenzaminsäure
$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_7H_4(NO_2)O\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_7H_4(H_2N)O\\H\end{matrix}\right\}O,$

so scheint die Aehnlichkeit der Formeln den Gedanken einzuschliefsen, dafs die durch sie dargestellten Körper in ihrem Verhalten ähnlich sind, dafs sie also bei Einwirkung derselben Körper (z. B. Acetylchlorid, oder Benzoylchlorid) analoge Producte liefern. Der Versuch hat dagegen gezeigt, dafs aus Benzoësäure und Nitrobenzoësäure (oder ihren Salzen) bei Einwirkung dieser Chloride *Anhydride* gebildet werden, während die Oxybenzaminsäure bei denselben Reactionen wohlcharacterisirte *Säuren* liefert. Genau dieselbe Verschiedenheit findet zwischen der Essigsäure einerseits und dem Glycocoll andererseits statt.

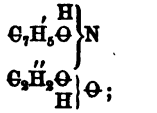
Aus diesen Gründen hat man für das Glycocoll und die Oxybenzaminsäure den folgenden Formeln den Vorzug gegeben :

Glycocoll $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N\\C_2H_2O\\H\end{matrix}\right\}O$; $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N\\C_7H_4O\\H\end{matrix}\right\}O$ Oxybenzaminsäure,

welche diese Körper als die der Glycolsäure (Oxyessigsäure) und der Oxybenzoësäure entsprechenden Aminsäuren darstellen.

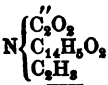
Die Hippursäure und die Acetoxybenzaminsäure erhalten dann die Formeln :

Hippursäure (Benzoyloxyessigsäure)

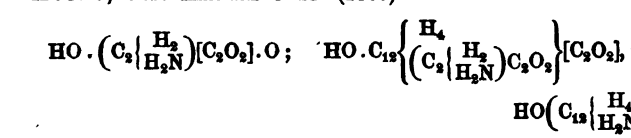


Acetoxybenzaminsäure.

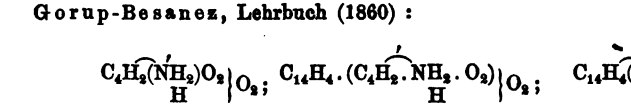
Ich kann diese, im Vergleich zur Einfachheit des Gegenstandes etwas ausführliche Betrachtungen nicht besser rechtfertigen, als indem ich einige der Formeln hier folgen lasse, durch die man in neuerer Zeit das Glycocoll, die Hippursäure und die Oxybenzaminsäure dargestellt hat.

	Glycocoll	Hippursäure	Oxybenzaminsäure
Gerhardt, Traité IV, 766 :			—
Weltzien, syst. Zusammenstellung (1860) :			

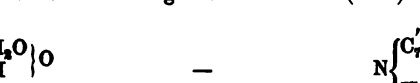
Kolbe, diese Annalen CXIII (1860) :



Gorup-Besanez, Lehrbuch (1860) :

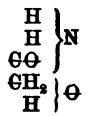


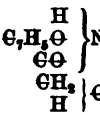
Wislicenus, Zeitschrift für die ges. Naturw. XIV (1859) :



Glycocoll	Hippursäure	Oxybenzaminsäure

Limpricht, Lehrbuch (1860) :





—

Es ist kaum nöthig beizufügen, dafs ich für die für die Hippursäure oben von mir gegebene Formel in keiner Weise Originalität beanspruche. Schon Gerhardt hat die Hippursäure als Benzoylglycocoll betrachtet; die Formeln für Glycocoll und Oxybenzaminsäure aber sind von Kekulé mehrfach gebraucht worden; und nach der Formel, durch welche er die Benzoglycolsäure darstellt (Lehrbuch, S. 130), kann kein Zweifel sein, dafs er für die Hippursäure die von mir gegebene Formel benutzt haben würde, wenn sich Gelegenheit dazu dargeboten hätte.

Vorläufige Notiz über das Hydantoïn;

von *Adolph Baeyer.*

Die Abkömmlinge der Harnsäure zerfallen bekanntlich in zwei Gruppen, von denen die eine Verbindungen enthält, die immer um $C\Theta$ ärmer sind, als die entsprechenden der andern. Liebig und Wöhler's Untersuchungen beschäftigten sich nun vorzüglich mit der um $C\Theta$ reicheren Klasse, mit dem Alloxan und seinen Derivaten, aus der anderen Gruppe stellten diese Chemiker nur das Allantoïn, die Paraban- und Oxalursäure dar. Neuere Forschungen haben nun auch die letztere Gruppe vervollständigt und sie wird in Reichhaltigkeit bald der Alloxanreihe nicht nachstehen. Ich erinnere

z. B. an die Leucotursäure Schlieper's, die nach Limpricht ein Alloxantin der Parabansäure ist, und an das Oxaluramid von Strecker.

Die Verbindungen der Parabansäuregruppe bieten der Untersuchung bei weitem gröfsere Schwierigkeiten dar, wie die der Alloxangruppe, und man begegnet gar häufig unerquicklichen Syrupen und Gummiarten, wie der Allantursäure und dem Difluan. In diese Reihe gehört auch das Hydantoïn, ein leicht krystallisirbarer Körper von wohlcharacterisirten Eigenschaften.

Das Hydantoïn entsteht durch Reduction des Allantoïns mittelst Jodwasserstoffsäure; es wird Jod frei und das Allantoïn spaltet sich in Harnstoff und Hydantoïn:

$$\underset{\text{Allantoïn}}{C_4H_6O_3N_4} + 2\,HJ = \underset{\text{Harnstoff}}{CH_4ON_2} + \underset{\text{Hydantoïn.}}{C_3H_4O_2N_2} + J_2$$

Diese Reaction ist genau das umgekehrte von der Bildung des Alloxans aus der Pseudoharnsäure *), der in der Alloxanreihe dem Allantoïn entsprechenden Verbindung:

$$\underset{\text{Pseudoharnsäure}}{C_5H_6O_4N_4} + O = \underset{\text{Harnstoff}}{CH_4ON_2} + \underset{\text{Alloxan.}}{C_4H_2O_4N_2}$$

In dem einen Falle spaltet sich der Harnstoff ab durch das Hinzutreten von H_2, in dem andern durch das von O. Das Verhalten des Hydantoïns rechtfertigt übrigens vollkommen eine solche Vergleichung; das Hydantoïn bildet wie das Alloxan mit Wasser eine Säure, die Hydantoïnsäure, die der Alloxansäure entspricht. Wie ferner das durch Oxydation entstandene Alloxan H_2 aufnimmt und zu Dialursäure reducirt wird, so oxydirt sich das durch Reduction entstandene Hydantoïn zu Allantursäure:

$$\underset{\text{Alloxan}}{C_4H_2O_4N_2} + H_2 = \underset{\text{Dialursäure.}}{C_4H_4O_4N_2}$$

$$\underset{\text{Hydantoïn}}{C_3H_4O_2N_2} + O = \underset{\text{Allantursäure.}}{C_3H_4O_3N_2}$$

*) Recherches sur le groupe urique par A. Schlieper et A. Baeyer. Bull. de l'Académie r. de Belgique, 2me série, IX, No. 2.

Das Hydantoïn scheint das Glied einer Reihe von Reductionsproducten der Parabansäure zu sein :

Parabansäure	$C_3H_2O_3N_2$
Leucotursäure	$C_3H_4O_3N_2 + C_3H_2O_3N_2$
Allantursäure	$C_3H_4O_3N_2$
Hydantoïn	$C_3H_4O_2N_2$.

Diese Substanz krystallisirt in farblosen Krystallen, die leicht in Wasser löslich sind. Sie schmeckt schwach süfs und kracht etwas zwischen den Zähnen. Die Krystallisationsfähigkeit derselben ist sehr grofs und sie kann leicht rein erhalten werden.

Es lassen sich schliefslich noch einige Betrachtungen allgemeinerer Natur an diesen Körper knüpfen. Alle Verbindungen der Harnsäuregruppe können ihrer Zusammensetzung nach betrachtet werden als intermediäre Amide der Kohlen- und Ameisensäure, d. h. als Kohlensäure + Ameisensäure + Ammoniak — Wasser. Bei dieser Betrachtung ist das Amid der Kohlensäure, der Harnstoff, ein Endglied dieser Reihe, und in der That sehen wir diese Substanzen bei einer sehr grofsen Anzahl von Zersetzungen auftreten. Wie das Amid der Kohlensäure nach der einen Seite hin die Reihe schliefst, so spielt nach der andern das Amid der Ameisensäure, die Blausäure, dieselbe Rolle. Das Hydantoïn ist nun aber auch ein Amid der Blausäure, nur ein complicirteres :

$$\underset{\text{Blausäure}}{CNH} + 2\,H_2O = \underset{\text{Ameisensäure}}{CH_2O_2} + NH_3$$

$$\underset{\text{Hydantoïn}}{C_3H_4O_2N_2} + 4\,H_2O = \underset{\text{Ameisensäure.}}{3\,CH_2O_2} + 2\,NH_3$$

Unter den Abkömmlingen der Harnsäure ist also das Hydantoïn auf der einen Seite der Reihe dasselbe, was der Harnstoff auf der andern, es ist das reducirteste Glied der Harnsäurekörper und alle übrigen liegen zwischen diesem und dem Harnstoff. Könnte man die Reduction noch über die Ameisensäure hinaus fortsetzen, so würde man zu der Gruppe des Kreatins gelangen, und in der That nähern sich auch schon die Eigenschaften des Hydantoïns denen der Fleischbasen.

Ueber das specifische Gewicht des flüssigen Ammoniaks;

von *Ph. Jolly.*

(Vorgelesen in der Sitzung der naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu München am 10. November 1860.)

Eine Untersuchung über das Gesetz, nach welchem die Contractionen der Lösungen bei wechselnder Verdünnung sich richten, machte es mir wahrscheinlich, dafs das spec. Gewicht des flüssigen Ammoniaks beiläufig um $^1/_6$ kleiner sei, als das von Faraday angegebene, der dasselbe mit 0,73 bezeichnet. Die Temperatur, für welche diese Bestimmung gültig ist, ist nicht angegeben. Die folgenden Messungen wurden für die Temperatur Null des Ammoniaks gemacht und das spec. Gewicht ist auf Wasser von Null bezogen.

Herr v. Liebig hatte die Güte, die Anordnung zur Bereitung des flüssigen Ammoniaks, so wie die Art der gefahrlosen Trennung der mit Ammoniak gefüllten Röhre von dem Entwickelungsrohr anzugeben, und Herr Dr. Seekamp, Assistent im Laboratorium des Herrn v. Liebig, hatte die Güte, die ganze Technik zur Herstellung des Präparates zu übernehmen. Es war mit solcher Umsicht für Austrocknung des Gases und für Austreibung der Luft Sorge getragen, dafs mit Sicherheit auf Reinheit des Präparates gerechnet werden konnte. Der Schlufs der Operationen erlaubte, wie sich diefs später zeigen wird, den einen und den andern Punkt noch einer besonderen Prüfung zu unterwerfen.

Zur Verflüssigung des Ammoniaks wurde in bekannter Weise der Druck des Gases selbst benutzt. Die Röhre mit Chlorsilber-Ammoniak hatte eine passende Biegung, um beim

Füllen mit Chlorsilber jedes Uebertreten über die gebogene Stelle um so sicherer auszuschliefsen. Das umgebogene Stück war an einer Stelle stark eingezogen und das untere Ende, in welchem das flüssige Ammoniak sich ansammelte, war mit einer willkürlichen Theilung versehen.

Nachdem durch Erwärmung des Ammoniaks aus dem Chlorsilber Ammoniak ausgetrieben und in dem anderen, in tieferer Temperatur erhaltenen Ende der Röhre condensirt war, wurde das Röhrenstück mit dem flüssigen Ammoniak in einer Kältemischung von fester Kohlensäure und Schwefeläther auf beiläufig 80° unter Null abgekühlt. Es konnte bei dieser Temperatur die Röhre gefahrlos an der eingezogenen Stelle abgeschnitten und mit der Glasbläserlampe zugeschmolzen werden.

Von hier an beginnen die Messungen. Die geschlossene, zum Theil mit flüssigem Ammoniak gefüllte Röhre wurde in gestofsenes Eis gestellt und zur Vermeidung der Parallaxe wurde mit einem Ableser die Stelle, bis zu welcher die Flüssigkeit an der Theilung reichte, bestimmt. Eine hierauf folgende Wägung ergab das Gewicht der Röhre sammt dem flüssigen Ammoniak und sammt dem verdichteten Ammoniakgas, welche sich über der Flüssigkeit befanden.

Nach einer weiteren Abkühlung in einer Kältemischung von Chlorkalium und Schnee, die eine Temperatur von — 24° C. zeigte, wurde mit der Löthrohrflamme die Spitze des Glasröhrchens erweicht. Da bei dieser Temperatur die Spannung der Ammoniakdämpfe noch nicht zwei Atmosphären erreicht, so erfolgte das Oeffnen der erweichten Spitze durch den Druck der Dämpfe vollkommen gefahrlos und begreiflich ohne jeden Substanzverlust an Glas. Die geöffnete Röhre wurde aus der Kältemischung von — 24° C. in gestofsenes Eis gebracht. Es trat ein lebhaftes Aufkochen ein. War diefs zu Ende und war an einer vorgehaltenen Flamme kein

Dampfstrom mehr zu bemerken, so wurde die Röhre wieder zugeschmolzen. Eine zweite Wägung gab nun das Gewicht des Dampfes von 0°.

In dieser Phase des Versuches war es leicht, sich zu überzeugen, ob auch nur eine Spur von Wasser in dem flüssigen Ammoniak enthalten war. Das Wasser wäre bei der Temperatur Null in der kurzen Zeit überhaupt nicht zum Verdampfen gekommen, oder, wenn man annehmen wollte, es wäre mechanisch durch das stark aufkochende Ammoniak mit fortgerissen worden, so würde das zurückgebliebene Ammoniakgas doch immer Wasserdampf von Null enthalten haben. Eine Abkühlung der Röhre auf — 24° C. würde also sicher eine Condensation zum Erfolg gehabt haben. Es war aber bei solcher Abkühlung der mit Gas von 0° gefüllten Röhre in keinem der Versuche auch nur der leiseste Anflug condensirter Dämpfe zu bemerken. Also war das Ammoniak vollkommen wasserfrei.

Die mit Dampf von 0° gefüllte Röhre wurde in ein Bad von beiläufig 20° C. gebracht, oder in anderen Fällen nur mit der Hand erwärmt und die Spitze der Röhre wurde zum zweiten Mal mit der Löthrohrflamme erweicht. Der Druck des Gases war in dieser Temperatur ausreichend, um die Röhre wieder zu öffnen. Wurde sofort die Röhre mit dem offenen Ende unter Wasser gebracht, so füllte sich dieselbe vollständig mit Wasser an. Es war also die Röhre vollkommen luftfrei.

Das entleerte und vollkommen ausgetrocknete Gläschen gab in einer darauf folgenden Wägung das Gewicht des leeren Glases.

Nach all diesen Operationen wurde das Gläschen mit Wasser von 0° gefüllt und wieder gewogen, um hiermit den cubischen Inhalt des Gläschens zu bestimmen. Endlich wurde das Gläschen successiv bis zu verschiedenen Theilstrichen

mit Wasser von 0° gefüllt, um aus den entsprechenden Wägungen den cubischen Werth von Theilstrich zu Theilstrich zu erhalten.

Der Gang der Rechnung wird sich am einfachsten im Anschlufs an das Zahlenergebnifs der Versuche erläutern.

Erster Versuch.

Das flüssige Ammoniak tangirt bei 0° in der genau vertical gestellten Röhre den Theilstrich 52.

Gewicht der Glasröhre mit Ammoniak	9,6609 Grm.
Gewicht der Röhre mit Ammoniakgas von 0° und 715^{mm} Druck, gewogen in Luft von 7° C. und 715^{mm} .	8,7916 Grm.
Gewicht der leeren Röhre	8,7926 Grm.
Gewicht des Wassers von 4°, welches die Röhre bei der Temperatur 0° fafst	2,7877 Grm.
Gewicht des Wassers von 0° bei Füllung bis zum Theilstrich 51	1,3654 Grm.
Gewicht bei der Füllung bis 47,5	1,2872 Grm.
Gewicht des Wassers für 3,5 Theilstriche	0,0782 Grm.
Gewicht für einen Theilstrich	0,0223 Grm.
Daher Gewicht bei Füllung bis 52	1,3877 Grm.

Da das scheinbare Gewicht des flüssigen Ammoniaks, welches bis zum Theilstrich 52 die Röhre füllt, 9,6609 — 8,7926 = 0,8683 und das des Wassers von gleichen Volumen 1,3877 ist, so ist uncorrigirt das spec. Gewicht des flüssigen Ammoniaks

$$\frac{8683}{13877} = 0{,}625.$$

Die anzuwendenden Correcturen beziehen sich einerseits auf die Reduction der Gewichte im leeren Raum, und andererseits auf die Elimination des Gewichts des stark comprimirten Gases, welches sich über dem flüssigen Ammoniak befindet. Beide Correcturen sind voraussichtlich nur von geringem Betrag und werden erst in der dritten Decimale sich von Einflufs zeigen. Da aber ein Theil der Rechnungen ohnedies für die Bestimmung des spec. Gewichts des Ammoniak-

gases ausgeführt werden müfste, so sollen sie gleich hier folgen.

Die Zahl 0,8683 bezeichnet das scheinbare Gewicht des flüssigen Ammoniaks und des über der Flüssigkeit stehenden, auf 4,4 Atmosphären comprimirten Gases. Um das wahre Gewicht zu erhalten ist das Gewicht der verdrängten Luft zu addiren und, um das Gewicht des flüssigen Ammoniaks für sich zu erhalten, ist schliefslich das Gewicht des über der Flüssigkeit befindlichen Gases zu subtrahiren. Der cubische Inhalt des gewogenen Ammoniaks, des flüssigen und des gasförmigen, oder — was dasselbe ist — der cubische Inhalt der Röhre beträgt 2,7877 Cubikcentimeter, und der cubische Inhalt der Messingstücke (es war Messing vom spec. Gewicht 8,4) beträgt 0,3318 CC., der Volumenunterschied ist daher 2,4559 CC. Das Gewicht der verdrängten Luft berechnet sich daher hiernach wie folgt :

$$2{,}4559 \,.\, 0{,}001293 \,.\, \frac{715}{760} \,.\, \frac{1}{1{,}003665 \,.\, 7} = 0{,}00291.$$

Das wahre Gewicht des flüssigen Ammoniaks sammt dem Gewicht des darüber stehenden Gases ist daher 0,8712 Grm.

Das spec. Gewicht des Ammoniakgases ist, wenn Luft gleicher Temperatur und gleicher Spannung zur Einheit genommen wird, 0,58. Es wiegt also 1 CC. Gas von 0^0 und $4{,}4 \,.\, 760^{mm}$ Druck $0{,}001293 \,.\, 4{,}4 \,.\, 0{,}58$. Da der Raum, den das Gas einnimmt, 2,7877 — 1,3878 = 1,3999 CC. ist, so beträgt das Gewicht des comprimirten, über der Flüssigkeit stehenden Gases $0{,}001293 \,.\, 4{,}4 \,.\, 0{,}58 \,.\, 1{,}3999 =$ 0,0046 Grm.

Man erhält hiernach schliefslich für das Gewicht des flüssigen Ammoniaks, reducirt auf den leeren Raum, 0,8712 — 0,0046 = 0,8666 Grm. Das Gewicht eines gleichen Volumen Wassers, ebenfalls auf den leeren Raum reducirt, ist 1,3891. Das spec. Gewicht des flüssigen Ammoniaks bei

0° und auf Wasser von 0° bezogen ist daher nach allen Reductionen :

$$\frac{8666}{13891} = 0{,}6239.$$

Die ausgeführten Wägungen erlauben ferner das spec. Gewicht des Ammoniakgases zu berechnen. Nur mufs man sich gleich erinnern, dafs auch bei der gröfsten Sorgfalt der Wägungen das Endresultat auf keine gröfsere Genauigkeit Anspruch machen kann, als die in der Wägung so kleiner Gasmengen erreichbare Genauigkeit ist.

Es ergab sich, dafs das Gewicht der mit Gas von 0° und 715^{mm} Druck gefüllten Röhre, in Luft von 7° C. und 715^{mm} Barometerstand gewogen, 8,7916 Grm. beträgt. Der cubische Inhalt dieses Gläschens ist 2,7877 CC. Das Gewicht der durch dieses Gas verdrängten Luft wurde schon oben, unter Abzug der durch die Gewichtsstücke verdrängten Luft, zu 0,00291 gefunden. Das wahre Gewicht des Ammoniakgases von 0° und von 715^{mm} Druck berechnet sich hiernach zu

$$8{,}7916 + 0{,}0029 - 8{,}7926 = 0{,}0019 \text{ Grm.}$$

Der Gewichtsverlust des Glases bleibt aufser Rechnung, weil das leere und das mit Gas gefüllte Glas bei gleichem Barometerstand und gleicher Lufttemperatur gewogen waren.

Das Gewicht der Luft von 2,7877 CC. und von 0° und 715^{mm} Druck ist

$$2{,}7877 \cdot 0{,}001293 \cdot \frac{715}{760} = 0{,}00341 \text{ Grm.}$$

Das spec. Gewicht des Ammoniakgases ist daher :

$$\frac{19}{34} = 0{,}558.$$

Zweiter Versuch.

Das flüssige Ammoniak tangirt in der genau vertical gestellten Röhre den Theilstrich 55.

Gewicht der Glasröhre mit Ammoniak	9,9046 Grm.
Gewicht der Röhre mit Ammoniakgas von 0°, gewogen in Luft von 8° C. und 715^{mm}	9,0676 Grm.
Gewicht der leeren Röhre	9,0686 Grm.
Gewicht des Wassers von 4°, welches die Röhre bei der Temperatur 0° faßt	2,5401 Grm.
Gewicht des Wassers von 0° bei Füllung der Röhre bis zum Theilstrich 54,4	1,3172 Grm.
Gewicht bei der Füllung bis 49,9	1,2133 Grm.
Werth eines Theilstrichs	0,0231 Grm.
Werth von 0,6	0,0138 Grm.
Daher Gewicht bei Füllung bis 55	1,3310 Grm.

Das scheinbare Gewicht des flüssigen Ammoniaks ist hiernach 0,8360 und das scheinbare Gewicht des Wassers von gleichem Volumen ist 1,3310. Das nicht corrigirte spec. Gewicht berechnet sich daher zu

$$\frac{8360}{13310} = 0{,}628.$$

Führt man die Correcturen wie im ersten Versuch aus, so findet man für das wahre Gewicht des flüssigen Ammoniaks 0,8346 und für das wahre Gewicht des Wassers von gleichem Volumen und gleicher Temperatur 1,3323. Das spec. Gewicht ist daher

$$\frac{8346}{13323} = 0{,}6261.$$

Ebenso findet man für das Gewicht des Ammoniakgases von 0° und 715^{mm} Druck und vom Volumen 2,5401 CC. gleich 0,0017 Grm., während das Gewicht eines gleichen Luftvolums bei gleicher Temperatur und gleichem Druck 0,00295 ist. Das spec. Gewicht des Gases berechnet sich hiernach zu

$$\frac{170}{295} = 0{,}576.$$

Dritter Versuch.

Das flüssige Ammoniak tangirt in der vertical gestellten Röhre den Theilstrich 71.

Gewicht der Glasröhre mit Ammoniak	9,0297 Grm.
Gewicht der Röhre mit Ammoniakgas von 0° und 720^{mm} Druck, gewogen in Luft von 10° C. und 720^{mm}	7,6074 Grm.
Gewicht der leeren Röhre	7,6084 Grm.
Gewicht des Wassers von 4° C., welches die Röhre bei 0° faſst	3,7724 Grm.
Gewicht des Wassers bei der Füllung bis zum Theilstrich 71	2,2945 Grm.
Gemessener Werth eines Theilstrichs	0,0291 Grm.

Das nicht corrigirte specifische Gewicht des flüssigen Ammoniaks berechnet sich hiernach zu :

$$\frac{14213}{22945} = 0{,}6195.$$

Führt man die Correcturen wie im ersten Versuch aus, so erhält man für das wahre Gewicht des flüssigen Ammoniaks 1,4225, und für das wahre Gewicht des gleichen Volumens Wassers 2,2968, daher für das specifische Gewicht :

$$\frac{14225}{22968} = 0{,}6193.$$

Die Correctur hat also in diesem Falle so gut wie keinen Einfluſs. Es rührt dieſs daher, weil bei der gröſseren Menge des flüssigen Ammoniaks der Raum, der das comprimirte Gas enthielt, kleiner und von solcher Gröſse war, daſs das Gewicht dieses Gases noch etwas kleiner ausfiel, als das Gewicht der im Ganzen verdrängten Luft.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichts des Ammoniakgases gaben die Wägungen folgende Anhaltspunkte. Das Gewicht des Gases von 0° und 720^{mm} Druck und vom Volumen 3,7724 ist 0,0026 Grm., während das Gewicht eines gleichen Volumens Luft von gleicher Temperatur und gleichem Druck sich zu 0,0046 berechnet. Das specifische Gewicht des Gases berechnet sich hiernach zu :

$$\frac{26}{46} = 0{,}565.$$

Die drei Versuche gaben für das specifische Gewicht des flüssigen Ammoniaks von 0° bezogen auf Wasser von 0° :

0,6239; 0,6261; 0,6193; im Mittel 0,6234.

Diese Zahlen weichen von der Mittelzahl in der dritten Decimale um vier Einheiten ab. Da diese Ziffer bei den Wägungen den Milligrammen entspricht, für die man bei einiger Achtsamkeit noch einstehen kann, so liegt die Ursache der Abweichung in der Technik des Verfahrens. Jedenfalls erkennt man aber, dafs das specifische Gewicht des flüssigen Ammoniaks wirklich um $^1/_6$ kleiner ist, als das nach Faraday angenommene *).

Für das specifische Gewicht des Gases bezogen auf Luft gleicher Temperatur und gleicher Spannung wurde erhalten :

0,558; 0,576; 0,565.

Diese Zahlen weichen schon in der zweiten Decimale von einander ab.

Die Versuche erläutern zur Genüge, warum eine gröfsere Genauigkeit nicht zu erwarten und in den vorliegenden Fällen nicht zu erreichen war. Die gewogenen Gasmengen hatten ein Volumen von nur beiläufig 3 CC., und dem entsprechend nur Gewichte von kaum mehr als zwei Milligrammen. Die Zehntel der Milligramme werden auch bei der gröfsten Sorgfalt bei Wägungen von Glas unsicher, und man kann nur dann auf erträgliche Resultate rechnen, wenn man die Wägungen, wie es geschah, nach einander in Luft von gleicher Temperatur und gleichem Druck ausführt. Immerhin werden aber auch dann unter Anwendung so kleiner

*) Das von mir gefundene Resultat stimmt nahezu mit dem von Andréeff erhaltenen überein, mit dessen Untersuchungen (diese Annalen CX, 1) ich erst nach Beendigung meiner Versuche bekannt wurde. Vielleicht dafs in dem von ihm untersuchten flüssigen Ammoniak (spec. Gew. 0,6364 bei 0°) doch noch eine geringe Menge Wasser enthalten war.

Gasvolumina nur zwei Ziffern erhalten, von denen die zweite schon eine Unsicherheit von mindestens einer Einheit einschliefst. Die Versuche waren indefs auch gar nicht darauf hin angeordnet, das specifische Gewicht des Gases zu bestimmen, sie wurden nur nebenher wie eine Art Controle über die Genauigkeit der Arbeit ausgeführt.

Ein anderer Punkt wurde ebenso nur gelegentlich mit in Betrachtung genommen, der Ausdehnungs-Coëfficient des flüssigen Ammoniaks. Es ergab sich, dafs eine Temperaturzunahme von 0° auf 11° C. eine Ausdehnung des flüssigen Ammoniaks um den Werth eines Theilstrichs zur Folge hatte, es stieg die Flüssigkeit vom Theilstrich 52 auf 53. Der Cubikinhalt bis zum Theilstrich 52 war gefunden zu 1,3891, und der Cubikwerth eines Theilstrichs zu 0,0223. Der Ausdehnungs-Coëfficient α berechnet sich hiernach zu :

$$\alpha = \frac{0{,}0223}{1{,}3891 . 11} = 0{,}00146.$$

Für die zweite Röhre ergab sich, dafs bei einer Temperaturerhöhung von 10°,4 C. eine Ausdehnung im Betrag eines Theilstrichs eintrat. Da der Werth eines Theilstrichs zu 0,0231 und der cubische Inhalt der Röhre bis zum Theilstrich 55 zu 1,3323 gefunden wurde, so berechnet sich der Ausdehnungs-Coëfficient wie folgt :

$$\alpha = \frac{0{,}0231}{1{,}3310 . 10{,}4} = 0{,}00166.$$

In der dritten Röhre bewirkte eine Temperaturerhöhung von 10° C. eine Ausdehnung des Ammoniaks um 1,2 Theilstriche. Da der cubische Inhalt bis zum Theilstrich 71 zu 2,2968 und der Werth eines Theilstrichs zu 0,0291 gefunden wurde, so berechnet sich der Ausdehnungs-Coëfficient wie folgt :

$$\alpha = \frac{0{,}0291}{2{,}2968 . 10} = 0{,}00152.$$

Es können diese Werthbestimmungen auf grofse Ge-

nauigkeit nicht Anspruch machen, wie diefs auch die erhaltenen Zahlenwerthe selbst gleich erkennen lassen. Die gröfsere Fehlerquelle liegt hier offenbar in der nicht ausreichend genauen Werthbestimmung des cubischen Inhaltes der einzelnen Theilstriche. Für die Bestimmung des spec. Gewichtes des Ammoniaks war diefs der Natur der Aufgabe nach von kleinerem Einflufs; hier bei den Ausdehnungs-Coëfficienten wird schon die zweite Zahl oder die vierte Stelle nach dem Komma von einer fehlerhaften Bestimmung des calibrischen Werthes der einzelnen Theilstriche ergriffen. Ich zweifle nicht, dafs unter Anwendung der gleichen Technik des Versuches, aber unter möglichst scharfer Ermittlung des cubischen Werthes der einzelnen Theilstriche, eine Genauigkeit erreicht werden kann, die gerade um eine Decimale, also 10mal weiter, reicht. Läfst man die erhaltenen Zahlen einstweilen auch nur als annähernd richtig gelten, so würde dem flüssigen Ammoniak ein Ausdehnungs-Coëfficient zukommen, der zwischen 0 und 10° nahezu die Hälfte von dem der Luft ist.

Vorläufige Notiz über eine neue Säure aus Toluol;

von *Rudolph Fittig.*

Bekanntlich stellte Noad*) die Toluylsäure zuerst auf die Weise dar, dafs er Cymol mit verdünnter Salpetersäure längere Zeit kochte. Das Cymol zerlegte sich dabei unter Aufnahme von Sauerstoff in Toluylsäure und Oxalsäure nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{14} + 8\,O = C_8H_8O_2 + C_2H_2O_4 + 2\,H_2O.$$

*) Diese Annalen LXIII, 281.

Aus dem homologen Cumol stellte Abel *) auf dieselbe Weise Benzoësäure dar.

Hiernach stand es zu erwarten, dafs das ebenfalls homologe Toluol C_7H_8 sich bei gleicher Behandlung auf dieselbe Weise zersetzen und eine der Benzoësäure homologe Säure von der Zusammensetzung $C_5H_3O_2$ bilden würde. Deville **) hatte auch bereits durch längeres Kochen des Toluols mit Salpetersäure eine krystallisirende Säure erhalten, die er für Benzoësäure hielt; jedoch stellt er selbst diefs Resultat als zweifelhaft hin, da ihm diese Zersetzung nicht immer gelang und sein Toluol nicht vollständig rein war.

Versuche, welche ich in dieser Hinsicht anstellte, zeigten, dafs bei der Oxydation des Toluols mittelst Salpetersäure in Wirklichkeit der Procefs anders verläuft, als bei den homologen Kohlenwasserstoffen Cymol und Cumol, dafs kein Austritt von Kohlenstoff und keine Bildung von Oxalsäure, aber eben so wenig eine Bildung von Benzoësäure stattfindet. Es bildet sich nämlich eine farblose Säure, welche in kaltem Wasser fast vollständig unlöslich, in heifsem Wasser leichter, aber auch nicht in sehr grofser Menge löslich ist, in höherer Temperatur schmilzt und unzersetzt sublimirt. Aus der heifs gesättigten wässerigen Lösung krystallisirt sie selbst bei sehr langsamem Erkalten in nur äufserst kleinen Nadeln. Nach den bisher angestellten Analysen einiger Salze scheint diese Säure dieselbe Zusammensetzung wie die Salicylsäure zu haben, ohne mit derselben identisch zu sein, denn sie giebt die bekannte Reaction der Salicylsäure mit Eisenchlorid nicht.

Das Barytsalz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in Warzen. (Es gab bei der Analyse 32,7 pC. Ba. Die Formel $C_7H_5BaO_3$ verlangt 33,3 pC.)

*) Diese Annalen LXIII, 308.

**) Ann. chim. et phys. III, 168.

Das Silbersalz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, aus heifsem krystallisirt es in farblosen, stark glänzenden Nadeln. (Es enthielt C 32,8 pC., H 2,1 pC., Ag 43,7 pC. Die Formel $C_7H_5AgO_3$ verlangt C 34,1 pC., H 2,0 pC., Ag 44,1 pC.)

Die Resultate der Analysen deuten auf eine geringe Verunreinigung der Säure mit einer anderen, wahrscheinlich nitrirten Säure hin, von welcher sie bei den bisherigen Versuchen, die mit geringen Mengen ausgeführt wurden, noch nicht getrennt werden konnte. In der nächsten Zeit hoffe ich ausführlichere Mittheilungen über diese jedenfalls sehr interessante Säure machen zu können.

Laboratorium in Göttingen, September 1860.

Mittheilungen aus dem Laboratorium von Prof. *C. Boedeker.*

6. Ein neues Reagens für schweflige Säure.

Wenn man eine Lösung von Nitroprussidnatrium mit schwefligsaurem Natron versetzt, so färbt sich die Flüssigkeit rosenroth; die hier erscheinende schwache Färbung wird bedeutend verstärkt, wenn man das Nitroprussidnatrium vorher mit Zinkvitriol im Ueberschufs versetzt; aber am intensivsten wird erst die Purpurfärbung, wenn man dem Gemische ein wenig gelbes Blutlaugensalz zusetzt (oder wenn man die bei Darstellung des Nitroprussidnatriums übrig bleibende Mutterlauge, welche noch Kaliumeisencyanür zu enthalten pflegt, anwendet).

Säuren und Alkalien heben die rothe Färbung wieder auf.

Das Verfahren zur Erkennung der schwefligen Säure ist also folgendes :

Ist die Substanz in Wasser löslich und nicht neutral, so neutralisirt man mit Essigsäure oder mit doppelt-kohlensaurem Natron; ein Ueberschufs des letzteren ist ohne Nachtheil, während ein Ueberschufs von Aetznatron, oder von einfach-kohlensaurem Natron, oder auch von kohlensaurem Ammoniak die Reaction hindert; defshalb ist es auch am bequemsten, die etwa überschüssig zugesetzte Säure durch Schütteln mit etwas doppelt-kohlensaurem Natron weg zu nehmen. Wären Basen vorhanden, die mit schwefliger Säure in Wasser unlösliche Salze geben, so müssen diese vorher in passender Weise entfernt werden, z. B. Baryt oder Bleioxyd durch schwefelsaures Natron u. s. w.

Um die neutralisirte Flüssigkeit auf schweflige Säure zu prüfen, mischt man eine verhältnifsmäfsig *reichliche* Menge von Zinkvitriollösung mit *sehr wenig* Nitroprussidnatrium und setzt die zu prüfende Flüssigkeit zu; ist die Quantität der schwefligen Säure nicht gar zu klein, so tritt jetzt schon eine rosenrothe oder dunkelrothe Färbung ein; war aber nur sehr wenig schweflige Säure vorhanden und ist die Färbung nicht deutlich, so wird sie nun auf Zusatz von etwas Blutlaugensalz mehr oder weniger intensiv roth hervortreten; bei nicht gar zu geringen Mengen wird durch den Zusatz des Blutlaugensalzes ein prachtvoll purpurrother Niederschlag erzeugt.

Unterschwefelsäure wie unterschwefligsaure Alkalien sind hierbei ohne Wirkung.

Dafs die Empfindlichkeit dieser Probe weiter reicht, als die mittelst Zinnchlorür und Salzsäure, beweisen folgende Versuche :

a) 10 Mgr. schwefligsaures Natron (NaO, SO_2 + 7 HO), in 1 CC. Wasser gelöst, färbte sich mit Salzsäure und Zinnchlorür noch deutlich braun;

dieselbe Lösung färbte sich nach obiger Weise mit Zinkvitriol, Nitroprussidnatrium und Blutlaugensalz intensiv purpurroth.

b) 5 Mgrm. schwefligsaures Natron (= 1,26 Mgrm. SO_2), in 5 CC. Wasser gelöst, gab mit Zinnchlorür und Salzsäure nichts mehr zu erkennen;

dieselbe Menge obiger Lösung gab mit Zinkvitriol und Nitroprussidnatrium noch deutlich rosenrothe Färbung, die auf Zusatz eines Tropfens Blutlaugensalz so intensiv wurde, das hiernach noch viel geringere Mengen von schwefliger Säure hätten nachgewiesen werden können.

Um in Gasgemengen schweflige Säure zu erkennen, möchte Schütteln des Gases mit einer kalt gesättigten Lösung von Natronbicarbonat oder Durchleiten durch diese Flüssigkeit der bequemste Weg zur Benutzung dieses Reagens sein.

Boedeker.

7. Titrirung der Phosphorsäure und des Arsens.

Das schon von Leconte (Institut 1849, 226) zur Bestimmung der Phosphorsäure empfohlene salpetersaure Uranoxyd, dessen Lösung sich ohne Zersetzung beliebig aufbewahren läfst, eignet sich so vortrefflich zur Titrirung der Phosphorsäure und Arsensäure, dafs die Bestimmung des Arsens sowie der Phosphorsäure auf diesem Wege mit kaum geringerer Zeitersparnifs und Schärfe ausgeführt werden kann, wie die Chlorbestimmung in den in Wasser löslichen Chlorüren mittelst Silbernitrat und Kalichromat.

Zur Titrirung des Phosphors und Arsens werden dieselben, falls sie nicht schon als solche vorhanden sind, durch Kochen mit Salpetersäure oder in gewissen Fällen durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Salpeter in Phosphorsäure und Arsensäure verwandelt, in welch' letzterem Falle dann die wässerige Lösung der Schmelze die gebildeten Säuren frei von störenden Metalloxyden liefert. Nach irgend einer der bekannten Methoden müssen überhaupt alle die Metalloxyde von der Phosphor- und Arsensäure getrennt werden, die damit in Essigsäure unlösliche Salze geben; Kalk, Baryt, Strontian, Magnesia, Zinkoxyd sind hierbei ganz unschädlich und brauchen nicht abgeschieden zu werden; dagegen müssen Kupfer-, Molybdän-, Wolfram-Verbindungen und ähnliche aus dem Grunde vorher entfernt werden, weil dieselben mit Blutlaugensalz, was bei der Titrirung angewandt wird, gefärbte Niederschläge geben und so störend wirken.

Gesetzt also, man hätte Phosphorsäure oder Arsensäure in einer richtig beschaffenen Lösung zu titriren, so wird dieselbe stets zuerst mit Aetzammoniak stark alkalisch gemacht und dann wieder mit Essigsäure angesäuert. In die abgemessene Probe läfst man dann salpetersaures Uranoxyd einfliefsen, (wobei man sich recht inniges Mischen durch anhaltendes Peitschen mit dem Glasstabe nicht verdriefsen lassen darf), bis ein auf Porcellan getupfter halber Tropfen der Mischung, *dicht neben* ein Tröpfchen Blutlaugensalz gebracht, beim Contact beider Tropfen eine deutlich rothbräunliche Grenzlinie zwischen den beiden Tropfen zeigt.

Wie die Untersuchungen von W. Knop und R. Arendt gezeigt haben, nimmt das Uranoxyd in einer Lösung, die freie Essigsäure und essigsaures Ammoniak enthält, so viel Phosphorsäure auf, dafs der gelatinöse hellgelbliche Niederschlag (unlöslich in Essigsäure) auf 1 Aeq. PO_5 = 71 Gew.-Theile Phosphorsäure 2 Aeq. Ur_2O_3 = 288 Gew.-Theile Uranoxyd

enthält. So lange nicht mehr Uranoxyd in die Mischung gebracht ist, als diesem Verhältnisse zur Phosphorsäure entspricht, bewirkt Blutlaugensalz, wie Pincus gezeigt hat, keine Bräunung der Mischung (wenigstens nur sehr langsam). Sobald etwas mehr Uranoxydlösung zugesetzt wird, tritt die Reaction deutlich ein.

Knop und Arendt empfahlen das essigsaure Uranoxyd-Ammoniak zur Fällung der Phosphorsäure; dasselbe zersetzt sich aber allmälig am Lichte, zumal in directem Sonnenscheine. Ich kann, auf längere Erfahrung über dessen Haltbarkeit gestützt, das salpetersaure Uranoxyd empfehlen. Hat man reines trockenes Uranoxyd, so braucht man nur 20,2817 Grm. in eine Literflasche zu bringen, mit möglichst wenig Salpetersäure zu lösen und mit Wasser auf 1000 CC. aufzufüllen; man hat dann eine Lösung, von der jeder Cubikcentimeter 5 Milligramme Phosphorsäure PO_5 zur Ausfällung bedarf.

Sehr bequem und scharf läfst sich mit dieser Lösung z. B. im Harn die Phosphorsäure titriren: man giebt 25 CC. Harn ohne alles Weitere in ein Bechergläschen, setzt ein paar Cubikcentimeter Aetzammoniak und so viel Essigsäure zu, dafs die Mischung entschieden sauer reagirt; darauf läfst man die Uranlösung zutropfen, bis durch Blutlaugensalz in oben angegebener Weise die Ausfällung angezeigt wird, wozu meistens 6 bis 7 CC. Uranlösung erforderlich sein werden.

Um den Einflufs des Wassers, der Verdünnung, zu beseitigen, empfiehlt Pincus eine stärkere Uranlösung und Concentration einer verdünnten Phosphorsäurelösung durch Eindampfen. Ich glaube dagegen, dafs diefs gar nicht erforderlich ist, wenn man statt des zeitraubenden und mit allerlei Fehlerquellen verknüpften Verdampfens den Einflufs der Verdünnung in folgender Weise eliminirt: Gesetzt, man hätte in 25 CC. Harn die Phosphorsäure titrirt und dabei 7,5 CC. Uranlösung verbraucht, so markirt man in dem Be-

chergläschen den Stand der Flüssigkeit nach beendigter Titrirung; in dasselbe gereinigte Bechergläschen bringt man dann ungefähr eben so viel Ammoniak und Essigsäure, wie man vorher bei der Titrirung zugesetzt hat, füllt mit Wasser bis zu dem vorher markirten Niveau auf und bestimmt dann, wieviel Uranlösung zugetropft werden mufs, bis ein Probetröpfchen auf Porcellan mit Blutlaugensalz dieselbe schwache Bräunung zeigt, wie vorher bei der Titrirung der Phosphorsäure. Man wird finden, dafs man ungefähr 0,8 CC. obiger Uranlösung zutröpfeln mufs (zu einer Mischung von Ammoniak, überschüssiger Essigsäure und Wasser), wenn das Gesammtvolum nicht viel mehr oder weniger als 50 CC. beträgt, um eine deutliche Bräunung zu erhalten. Diese Menge von Uranlösung wird dann abgezogen von der im Ganzen bei der Titrirung verbrauchten Menge.

Wie schön sich diefs Verfahren auch zur Titrirung der Arsensäure, also auch des Arsens, eignet, dafür bot mir folgender Versuch einen Beleg :

1 Grm. sublimirtes Arsen wurde mit überschüssiger Salpetersäure gekocht, bis die farblose Lösung nichts mehr von salpetrigen Dämpfen entwickelte; die saure Lösung wurde mit Ammoniak deutlich alkalisch und dann mit Essigsäure kräftig sauer gemacht und das Ganze mit Wasser auf 200 CC. aufgefüllt. Jeder CC. enthielt also 5 Mgrm. Arsen.

Bei der angestellten Titrirung forderten :

a) 25 CC. Arsenlösung brutto 24,3 CC. Uranlösung
b) 25 CC. „ „ 24,5 „ „

Wenn etwas saures essigsaures Ammoniak mit reinem Wasser bis zum gleichen Volum obiger Mischung aufgefüllt wurde, so war ein Zusatz von 0,8 CC. Uranlösung nöthig, um mit Blutlaugensalz dieselbe Bräunung zu erhalten, wie in a) und b). Hiernach corrigirt forderten :

a) 25 CC. Arsenlösung netto 23,5 CC. Uranlösung
b) 25 „ „ „ 23,7 „ „

Die angewandte Uranlösung forderte auf jeden Cubikcentimeter 5 Mgrm. PO_5, demnach, da $PO_5 : As = 71 : 75$, $5 \times \frac{75}{71} = 5{,}281$ Mgrm. Arsen (als Arsensäure in Lösung) zur Ausfällung; folglich enthalten nach :

a) 25 CC. Arsenlösung $5{,}281 \times 23{,}5 = 124{,}1$ Mgrm. Arsen.
b) 25 „ „ $5{,}281 \times 23{,}7 = 125{,}1$ Mgrm. Arsen.

Mittel = 124,6 Mgrm. Arsen.

Nach der Synthese enthielten 25 CC. der Lösung 125 Mgrm. Arsen.

Wer die Schwierigkeiten und Fehlerquellen bei der Gewichtsbestimmung des Arsens, sei es in Form von AsS_3 oder als arsensaure Ammoniakmagnesia, praktisch kennen gelernt hat, der wird — ganz abgesehen von dem gewaltigen Gewinn an Zeit und Mühe — eine so rasche, saubere und scharfe Bestimmung des Arsens zu schätzen wissen.

Läfst sich bei einer Analyse das Arsen nicht direct titriren, so wird es leicht sein, das durch HS aus saurer Lösung gefällte, oder aus der Lösung in Schwefelammonium oder Schwefelkalium gefällte Schwefelarsen zu Arsensäure zu oxydiren und dann, nach Beseitigung der störenden Begleiter, zu titriren.

Wären Phosphorsäure und Arsensäure zugleich in Lösung, so kann man zuerst Beide summarisch titriren, dann eine zweite Portion der Lösung durch HS von Arsen befreien und darauf im Filtrate die Phosphorsäure für sich titriren, wo sich dann die Arsensäure aus der Differenz ergiebt. Schliefslich mag nur noch einmal hervorgehoben werden, dafs zum scharfen Gelingen der Titrirung zweierlei nicht zu versäumen ist : einmal der Zusatz von Ammoniak und überschüssiger Essigsäure *vor* dem Zulassen der Uran-

lösung, ferner anhaltendes Mischen nach dem Zulassen, bevor man den Probetropfen herausnimmt; ist die Bräunung zweifelhaft, so rühre man die Mischung noch einmal tüchtig durch und probire nochmals, ob sie wirklich bleibend ist; nach erfolgtem Ablesen an der Bürette lasse man noch zwei Tropfen Uranlösung zu und prüfe nach dem Mischen: war der richtige Punkt erreicht, so wird eine merklich stärkere Bräunung jeden Zweifel beseitigen, ob vorher bereits der Punkt erreicht war. Indem man dann mit essigsaurem Ammoniak und reinem Wasser bei der Correctionsbestimmung denselben Grad der Bräunung (schwach, aber deutlich) einhält, eliminirt man die Ungenauigkeit, die sonst eintreten würde, je nachdem man bis zu einer schwächeren oder stärkeren Bräunung Uran zuläfst.

Boedeker.

8. Ueber Carotin und Hydrocarotin;

von Dr. *August Husemann.*

Die ersten Analysen der cultivirten rothen Mohrrübenwurzel wurden von Bouillon und Lagrange*) und von Vauquelin**) ausgeführt. Die Ersteren bezeichnen das färbende Princip darin ganz unbestimmt als „gelbe ölige Materie", Letzterer als „harzigen Farbstoff".

Wackenroder war der Erste, welcher im Jahre 1832 den rothen Farbstoff der Wurzel der cultivirten *Daucus*

*) Journ. de pharmac. V, 530; Brandes' Archiv des Apothekervereins XXII, 118.

**) Ann. chim. phys. XL, 46; Brandes' Archiv XXXIV, 14.

Carota als eigenthümlichen Körper aufstellte und Carotin benannte. *) Er erhielt dasselbe durch Ausziehen mit Aether, entweder der mit kaltem Wasser ausgewaschenen, zerriebenen und getrockneten Wurzeln, oder des durch Erhitzen des ausgeprefsten Saftes sich bildenden Coagulums. Den beim Verdunsten der ätherischen Lösung zurückbleibenden goldgelben salbenartigen Rückstand schüttelte er zur Entfernung des beigemengten fetten Oeles wiederholt mit Ammoniak, löste wieder in Aether und setzte der ätherischen Lösung zur Verlangsamung der Verdunstung Alkohol zu. Wackenroder gewann auf diese Weise kleine rubinrothe, geschobene vierseitige Täfelchen, eingelagert in Fett, die weder Geruch noch Geschmack besafsen, in der Wärme erweichten ohne zu schmelzen und sich in höherer Temperatur zersetzten. Er fand sie unlöslich in Wasser, in Alkohol und Aether nur in Folge des beigemengten Fettes löslich, unlöslich in Essigsäure und Alkalien, aber leicht löslich in fetten und ätherischen Oelen. Für sich unveränderlich, sollen sie in ihrer Auflösung in Fett durch Einwirkung von Luft und Sonnenlicht sehr rasch zerstört werden, in dem Grade, als das Fett ranzig wird, und alte Möhren aus diesem Grunde kein Carotin liefern.

Siebenzehn Jahre später beschäftigte sich Zeise mit dem Carotin. **) Da ich im Wesentlichen die Methode desselben befolgte, so will ich das von ihm angewandte Verfahren zur Reindarstellung des Carotins an dieser Stelle nicht weiter beschreiben. Es bildet nach Zeise rubinrothe rhombische Krystalle, die sehr leicht in Schwefelkohlenstoff, äufserst schwer dagegen in Alkohol, Holzgeist, Aether und

*) Geiger's Magazin XXXIII, 144; im Ausz. in Berzelius' Jahresber. XII. Jahrg., 277.

**) Diese Annalen LXII, 380.

Aceton löslich sind und von Wasser gar nicht gelöst werden. Es schmilzt bei 168° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, welche beim Erkalten eine spröde Masse liefert, die nun reichlich in Alkohol und Aether löslich ist, aus diesen Lösungen aber nur als amorpher Körper wieder gewonnen werden kann. Chlor soll im trockenen Zustande nicht darauf einwirken, aber gesättigtes Chlorwasser ein farbloses Substitutionsproduct liefern. Nach den Analysen von Zeise enthält das Carotin nur Kohlenstoff und Wasserstoff, und zwar in dem nämlichen Verhältnifs wie das Terpentinöl, wonach der einfachste Ausdruck für seine Zusammensetzung C^5H^4 ist.

Ich verfuhr zur Darstellung des Carotins folgendermafsen:

Die Mohrrüben wurden möglichst fein zerrieben und ausgepreſst, der Prefsrückstand wiederholt mit Wasser angestofsen und aufs Neue gepreſst und den vereinigten Prefsflüssigkeiten etwas verdünnte Schwefelsäure und Gallustinctur zugesetzt. Die letztere befördert die Ausscheidung des Coagulums. Der teigige zähe Niederschlag wurde auf Filtern gesammelt und durch Auspressen von der eingeschlossenen Flüssigkeit befreit. Ein vollständiges Austrocknen desselben vermied ich, da mir in kleinerem Mafsstabe angestellte Versuche gezeigt hatten, dafs er alsdann zu einer schwärzlichen steinharten Masse zusammenschrumpft, die sich sehr schwierig pulvern und noch schwieriger durch die anzuwendenden Lösungsmittel erschöpfen läfst.

Zeise unterwirft nun diese das Carotin einschliefsende, der Hauptsache nach aus coagulirtem Pflanzeneiweifs bestehende Masse der doppelten Behandlung mit Kalilauge und verdünnter Schwefelsäure. Die erstere soll das beigemengte Fett verseifen und das Albumin theilweise in eine lösliche Form überführen, die letztere einen salzartigen Körper fortnehmen. Da man ohne Zweifel nach den neueren Erfah-

rungen über die Glycoside nicht vorsichtig genug bei Anwendung dieser Agentien in der Pflanzenanalyse sein kann, und ich mich aufserdem überzeugt hatte, dafs der Nutzen dieser Behandlung des rohen Coagulums mehr als zweifelhaft ist, so versuchte ich das Carotin auf anderem Wege in reiner Gestalt zu erhalten.

Ehe ich das von mir eingeschlagene Verfahren beschreibe, mufs ich hier erwähnen, dafs Prof. Boedeker bereits vor einigen Jahren einen zweiten, der Wurzel der Daucus Carota eigenthümlichen farblosen krystallisirbaren Körper entdeckt hatte. Als gelegentlich der Darstellung des Carotins das einmal mit Schwefelkohlenstoff behandelte carotinhaltige Coagulum zufällig in flacher Lage offen an der Luft ausgebreitet wurde, bekleidete es sich nach einiger Zeit mit einer weifsen Efflorescenz, die aus dünnen Lamellen bestand, welche einzeln die Gröfse eines Viertelquadratzolls erreichten. Diese Schuppen waren sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und reichlich löslich in kochendem Alkohol. Prof. Boedeker konnte damals keine weiteren Versuche damit anstellen. Derselbe hatte die Güte, meine Aufmerksamkeit auf diesen Gegenstand zu lenken und mir die weitere Verfolgung desselben zu überlassen.

Es galt also, aufser dem Carotin auch diesen weifsen Körper aus dem obigen Coagulum darzustellen.

Nach vielen vergeblichen Versuchen, durch Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel eine Abscheidung und Trennung dieser beiden Körper zu bewirken, gelangte ich endlich mit Hülfe von Weingeist, der, so lange ich mit geringeren Mengen operirte, ebenfalls wenig zu leisten schien, zum Ziele, als ich bedeutendere Quantitäten, das aus 8 Himpten Möhren erhaltene Coagulum, der Behandlung unterwarf. Dasselbe wurde im halbtrockenen Zustande 6- bis 7 mal hinter einander mit seinem 5- bis 6fachen Volumen 80procentigen

Weingeists ausgekocht, dann gelinde getrocknet und nun zur Extrahirung des Carotins mit Schwefelkohlenstoff übergossen.

Die letzten *alkoholischen* Auszüge waren hellweingelb und blieben auch nach mehrtägigem Stehen klar. Die ersten Abkochungen dagegen waren dunkelroth und setzten schon vor dem Erkalten beträchtliche Mengen eines braunrothen Schlammes ab. Nach 6- bis 12stündiger Ruhe stand über dem Schlamme eine klare Flüssigkeit, die vorsichtig in andere Flaschen abgegossen wurde. Boden und Seitenwände dieser Gefäfse hatten sich nach etwa 8 Tagen mit einer Menge vollkommen runder weifser Körner bedeckt, über welchen ein goldgelber Absatz lagerte, der aus zum Theil recht grofsen, äufserst dünnen Krystallblättchen bestand. Die Ausscheidungen wurden auf einem Filtrum gesammelt, etwas mit Alkohol abgespült und nun mit siedendem 80procentigem Weingeist im Plantamour'schen Trichter behandelt. Die blätterige Krystallisation löste sich ziemlich leicht und ging durch das Filtrum, während die Körner, durch theilweise Auflösung zwar etwas verkleinert, blendend weifs auf dem Filtrum bleiben.

Die weifsen Körner wurden durch längeres Kochen mit Alkohol vollständig in Lösung gebracht, aus der sie beim Erkalten in farblosen, sternförmig gruppirten, seideglänzenden Prismen auskrystallisirten. Die nähere Untersuchung der physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Krystalle ergab in Uebereinstimmung mit einer angestellten Elementaranalyse, dafs dieselben *Mannit* waren. — Der Mannit wird schon von Vauquelin (l. c.) als Bestandtheil der frischen Möhrenwurzel angegeben. Wackenroder bestreitet später diese Angabe und meint, dafs der von Vauquelin gefundene Mannit ein während der Analyse gebildetes Product sei.

Die von mir verwandten Möhren wurden um Ostern

in Arbeit genommen, waren also etwa ein halbes Jahr alt. Da der aus dem Möhrensafte durch Schwefelsäure gefällte Niederschlag wegen seiner zähen Beschaffenheit nur unvollständig ausgewaschen werden konnte, so mufste natürlich, wenn der Saft Mannit enthielt, davon im Coagulum stecken bleiben. Der Möhrensaft war so frisch gefällt und das Coagulum daraus so rasch weiter behandelt, dafs ein Gährungsprocefs, bei dem Mannit aus dem Zucker hätte entstehen können, keinenfalls eingetreten sein konnte.

Die überjährigen Möhren enthalten also sicher beträchtliche Mengen von Mannit. In frischen Möhren, die ich kürzlich einer Prüfung auf Mannit unterzog, konnte ich denselben nicht nachweisen.

Die in heifsem Weingeist leichter lösliche blätterige Krystallisation schied sich beim Erkalten heller, aber immer noch gelblich gefärbt wieder aus. Nur durch häufig wiederholtes Auflösen in der eben genügenden Menge kochenden Weingeists, aus dem sie beim Erkalten fast vollständig wieder auskrystallisirte, gelang es, sie mehr und mehr zu entfärben und zuletzt von blendender Weifse zu erhalten. Vor dem letzten Umkrystallisiren wurde sie mit Wasser ausgekocht, um jede Spur etwa noch anhängenden Mannits zu entfernen.

Die Mutterlaugen lieferten durch weiteres Eindunsten neue Mengen der Substanz und bildeten schliefslich einen dicken, der Hauptsache nach aus Zucker bestehenden Syrup. Nachdem dieser durch Wasser fortgenommen war, blieb eine dunkelrothe fettige Masse übrig, die durch Kali gröfstentheils verseift wurde und offenbar eine Auflösung von Carotin, dessen Menge wegen seines bedeutenden Färbungsvermögens gar nicht erheblich zu sein brauchte, und der blätterigen Substanz in einem flüssigen fetten Oele war.

Des bestimmteren Ausdrucks wegen will ich gleich hier

anführen, dafs ich die auf eben beschriebene Weise erhaltene weifse, blätterig krystallisirende Substanz aus später zu erörternden Gründen *Hydrocarotin* genannt habe.

Hydrocarotin. — Trotz der beträchtlichen Quantität der in Arbeit genommenen Möhren betrug das Gewicht des daraus dargestellten weifsen Körpers nur etwa 2 Grm.

Er ist völlig geruch- und geschmacklos, besitzt einen starken Seideglanz und besteht aus grofsen, äufserst dünnen, weichen biegsamen Blättchen, die sich beim Auspressen des anhängenden Alkohols zwischen Fliefspapier zu compacteren Massen auf einander lagern. Für eine mikroscopische Betrachtung sind die aus Alkohol erhaltenen Krystalle zu grofs. Sehr geeignet für diesen Zweck ist die ätherische Lösung. Ein Uhrschälchen, auf das die ätherische Lösung gebracht wird, bekleidet sich mit sehr schönen, gleichmäfsigen, flachen rhombischen Tafeln, die grofse Aehnlichkeit mit einigen Formen der Hippursäure zeigen. Das spec. Gewicht des Körpers ist geringer, als das des Wassers. Wasser benetzt ihn nicht und er schwimmt wie ein Fett darauf. Leichter als Alkohol lösen ihn Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzin, ätherische Oele und Chloroform. Auch in fetten Oelen löst er sich schon in der Kälte. Der Schmelzpunkt wurde zu $126^0,8$ gefunden. Es war $N . (T - t)$ $0,000154 = 150 (125 - 45) 0,000154$. Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

1) 0,1512 Grm. Substanz gaben 0,456 Grm. C^2O^4 = 0,1243 Grm. C und 0,159 Grm. H^2O^2 = 0,0176 Grm. H.
2) 0,2137 Grm. Substanz gaben 0,646 Grm. C^2O^4 = 0,1761 Grm. C und 0,22125 Grm. H^2O^2 = 0,02459 Grm. H.
3) 0,220 Grm. Substanz gaben 0,6645 Grm. C^2O^4 = 0,1812 Grm. C und 0,227 Grm. H^2O^2 = 0,0252 Grm. H.

Die Substanz, welche zur zweiten und dritten Analyse diente, war mehrmals umkrystallisirt und ihr Schmelzpunkt zu $126^0,5$ gefunden worden.

Aus diesen Werthen berechnet sich als einfachster Ausdruck die Formel $C^{18}H^{15}O$, oder mit Berücksichtigung des Erfahrungsgesetzes der paaren Atomzahlen die Formel $C^{36}H^{30}O^2$.

	Berechnet		Gefunden		
			1.	2.	3.
C	216	82,44	82,20	82,40	82,36
H	30	11,41	11,64	11,5	11,45
O	16	6,15	—	—	—

Die bei 100° getrockneten Krystalle haben ihre Biegsamkeit verloren und sind hart und brüchig geworden. Wenige Grade über 100° färben sie sich gelblich und erweichen. Ihr Gewicht bleibt auch nach längerem Trocknen bei einer dem Schmelzpunkte nahen Temperatur unverändert, die Farbe geht aber in ein sattes Gelb über. Die geschmolzene Substanz erstarrt zu einer völlig amorphen, harzig spröden Masse, deren Löslichkeit in Alkohol und Aether zwar ziemlich dieselbe geblieben ist, die in Benzin und namentlich in Schwefelkohlenstoff nun aber weit schwerer löslich ist, sich aus allen ihren Lösungen nur *amorph* ausscheidet und auf keine Weise wieder in den krystallisirbaren Zustand übergeführt werden kann. Die unter III aufgeführte Analyse war mit geschmolzener Substanz angestellt. Der Körper erfährt also beim Schmelzen keine Aenderung des relativen Verhältnisses seiner Elementarbestandtheile. Anknüpfend an ähnliche, eben so wenig erklärte Erscheinungen verschiedener, sowohl der unorganischen, wie der organischen Chemie angehörenden Körper könnte man auch hier von zwei Modificationen sprechen, einer *krystallisirbaren* und einer *unkrystallisirbaren.*

Die gelbrothe Farbe des bei 126°,5 vollkommen flüssigen Körpers geht bei stärkerem Erhitzen im Röhrchen immer mehr aus dem Gelben in's Rothe über. War

die Temperatur auf 220 bis 250° gesteigert, so bildet der Körper nach dem Erkalten eine gelbrothe weiche Masse. Bei 280° beginnt die Verkohlung; es treten weifse, brenzlich riechende Dämpfe auf und im oberen Theile des Röhrchens verdichten sich ölige farblose Tröpfchen.

Die alkoholische Lösung des Körpers wird weder durch Metallsalze, noch durch Gerbsäure gefällt.

Kochende Aetzbaryt- und Aetznatronlösung sind ohne alle Wirkung darauf. Verdünnte Mineralsäuren, concentrirte Salzsäure und concentrirte Salpetersäure, ein Gemisch von Braunstein oder chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure, Bleihyperoxyd und rothes Blutlaugensalz in kalischer Lösung, übermangansaures Kali und schweflige Säure in wässeriger Lösung lassen ihn sämmtlich unverändert. Trockenes Salzsäuregas und trockene schweflige Säure hatten nach tagelangem Ueberleiten das Gewicht der Substanz nicht vermehrt und keine sichtbare Veränderung hervorgebracht. Ammoniak in weingeistiger Lösung, weingeistiges Ammoniak und Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium zeigten sich völlig wirkungslos.

Schmelzendes Aetzkali verwandelt das Hydrocarotin in einen in Wasser und gewöhnlichem Alkohol unlöslichen, in Aether schwer, in Benzin und Schwefelkohlenstoff leicht mit gelber Farbe löslichen, völlig amorphen gelben Körper, der sich bei 80° dunkelrothbraun färbt und erweicht und bei 120° eine dunkelrothe zähe Flüssigkeit bildet. Die quantitative Untersuchung desselben mufste ich vorläufig unterlassen, da mir keine genügende Menge des Hydrocarotins mehr zu Gebote stand, als ich diesen Versuch anstellte.

Concentrirte Salpetersäure wirkt, wie ich schon erwähnte, nicht auf den Körper ein. Rauchende Salpetersäure dagegen löst ihn schon in der Kälte, ohne ihre Farbe zu ändern. Aus der Lösung fällt Wasser ein weifses Pulver, das in absolutem

Alkohol, Aether und Benzin leicht löslich, in Schwefelkohlenstoff dagegen schwer löslich ist und aus diesen Lösungen sich stets amorph abscheidet. Ganz das nämliche Product scheint auch ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure hervorzubringen, wenn man das Hydrocarotin damit erwärmt. Die Krystallblättchen laufen, ohne sich zu lösen, zu runden, auf der Flüssigkeit schwimmenden Tropfen zusammen, die amorph erstarren und aus ihrer alkoholischen Lösung durch Wasser als weifses Pulver gefällt werden, das sich ganz wie der durch Einwirkung rauchender Salpetersäure resultirende Körper verhält. In beiden Fällen war eine Nitroverbindung entstanden, wie das Verhalten der Producte beim Erhitzen deutlich zeigte. Die Bildung von Cyannatrium beim Schmelzen mit Natrium lieferte noch einen ferneren Beweis für den Stickstoffgehalt derselben. Die Ermittelung der Elementarzusammensetzung und das Studium ihres weiteren chemischen Verhaltens, namentlich gegen Schwefelammonium, mufs ich aus dem schon angeführten Grunde einer späteren Untersuchung vorbehalten.

Concentrirte Schwefelsäure färbt die weifsen Blättchen sogleich feurig roth; die Schwefelsäure nimmt allmälig selbst eine hochrothe Färbung an, ohne jedoch in der Kälte völlige Auflösung herbeizuführen. Die Lösung erfolgt vollständig, wenn man gelinde erwärmt. Fügt man nun vorsichtig Wasser hinzu, so scheidet sich das Hydrocarotin sonst unverändert, aber in der amorphen Modification wieder ab. Ich sage „unverändert", ohne dafür andere Gründe anführen zu können, als das ganz analoge Verhalten vieler anderen Pflanzenstoffe und die genaue Uebereinstimmung aller Eigenschaften des auf diese Weise ausgeschiedenen und des durch Schmelzen amorph gewordenen Körpers. Ob diefs eigenthümliche Verhalten der Schwefelsäure, das ganz besonders interessant

bei dem später zu besprechenden Carotin auftritt, auf einer Wasserentziehung beruht, so dafs im vorliegenden Falle es nicht der Körper $C^{36}H^{30}O^2$, sondern der Kohlenwasserstoff $C^{36}H^{28}$ ist, welcher gelöst wird und die rothe Färbung bedingt, läfst sich vermuthen, aber nicht entscheiden. Als weiteren Beleg dafür, dafs die Elementarzusammensetzung des mit concentrirter Schwefelsäure behandelten Körpers dieselbe geblieben ist, mag noch erwähnt werden, dafs ein gewogenes Quantum des Hydrocarotins, in der angeführten Art aus seiner Lösung in Schwefelsäure durch Wasser ausgefällt und bei 100° getrocknet, keine Gewichtsveränderung erfahren hatte.

Durch Einwirkung der Salzbildner Chlor, Brom und Jod auf das Hydrocarotin entstehen Substitutionsproducte desselben, die von gröfserem Interesse sein dürften, als es vor der Hand die Veränderungen in Anspruch nehmen können, die es durch die verschiedenen, eben aufgeführten chemischen Agentien erleidet.

0,1416 Grm. des Hydrocarotins wurden in einem Porcellanschiffchen in pulverförmigem Zustande, wie man es durch Ausfällen aus der alkoholischen Lösung mittelst Wasser erhält, drei Tage mit trockenem Chlorgas behandelt. Das Gewicht betrug nach längerem Ueberleiten von Luft und Trocknen bei 100° nun 0,220 Grm., die Gewichtszunahme also 0,0784 Grm. = 55,36 pC. Der Eintritt von 4 Aeq. Chlor in den Körper für 4 Aeq. Wasserstoff würde das Gewicht desselben um 52,67 pC. vermehren.

Da das chlorirte Product auf keine Weise krystallisirt erhalten werden konnte, die angestellten Versuche aber gezeigt hatten, dafs der Eintritt von Chlor seine Löslichkeit in gewöhnlichem kochendem Weingeist bedeutend vermindert, so kochte ich dasselbe wiederholt damit aus, um etwa beigemengte unveränderte Substanz oder niedere Substitutions-

producte zu entfernen, löste darauf in Aetherweingeist und fällte die Lösung mit Wasser. Das so erhaltene weifse Pulver löste sich, aufser in Aether und absolutem Alkohol, leicht in Benzin und Schwefelkohlenstoff mit gelber Farbe. Alle diese Lösungsmittel hinterliefsen dasselbe beim Verdunsten als dunkelgelbe, spröde, völlig amorphe, harzartige Masse. Bei 80° färbt sich dieser Körper dunkelroth und erweicht. Die Erweichung nimmt mit steigender Temperatur zu, aber erst bei 118° laufen die einzelnen Tröpfchen zu einer zähen dunkelrothen Flüssigkeit zusammen, die nach dem Erkalten diese Farbe beibehält.

Es lieferten 0,198 Grm. dieser gechlorten Substanz nach dem Glühen mit Aetzkalk 0,282 Grm. AgCl = 0,06976 Grm. Cl = 35,23 pC. Cl. Die Formel $C^{36}H^{26}Cl^4O^2$ verlangt 35,5 pC. Cl.

Ein anderes Quantum des Hydrocarotins wurde in Wasser suspendirt und darin anhaltend mit Chlor behandelt. Das resultirende Product verhielt sich in allen Stücken, namentlich auch hinsichtlich seines Schmelzpunktes, dem durch Einwirkung des trockenen Chlorgases erhaltenen Körper völlig gleich.

0,174 Grm. davon gaben 0,247 Grm. AgCl = 0,0661 Grm. Cl = 35,11 pC. Cl.

Durch die Behandlung mit feuchtem Chlor war offenbar der nämliche Körper entstanden, den trockenes Chlor hervorbrachte. Die in beiden Fällen gefundenen Chlormengen stimmen sowohl unter einander, als mit den nach der Formel $C^{36}H^{26}Cl^4O^2$ berechneten Werthen recht gut überein. Da ferner die Gewichtszunahme, die das Hydrocarotin nach dem Ueberleiten von trockenem Chlor erfahren hatte, die dieser Formel entsprechende Gewichtsvermehrung nur um 2,6 pC. übertrifft — eine Differenz, die ihre Erklärung einfach in der Schwierigkeit findet, die bei der Chlorirung gebildete Salzsäure durch Ueberleiten von Luft oder durch Trocknen

bei 100° vollständig zu entfernen —, so war eine Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung des in Frage stehenden Körpers nicht geradezu erforderlich.

Etwa 300 Milligrm. des Hydrocarotins wurden auf einem Uhrschälchen über ein offenes Gefäfs mit Brom gesetzt und zugleich mit einer, concentrirte Schwefelsäure enthaltenden Glasschale unter eine luftdicht verschliefsbare Glasglocke gebracht, die dem zerstreuten Tageslichte ausgesetzt wurde. Der Körper färbte sich gelb, hellbraun, braun, erweichte, wurde allmälig dickflüssig, blähte sich auf und stiefs Dämpfe von Bromwasserstoff aus. Nach 24 Stunden wurde er unter der Glasglocke fortgenommen, obgleich die Einwirkung sichtlich weit eher beendet war. Er bildete jetzt eine spröde, rothbraune, von unzähligen Blasenräumen durchzogene, fortwährend saure Nebel ausstofsende Masse, die selbst in absolutem Alkohol so gut wie unlöslich, in kochendem Aether äufserst schwer, in Benzin und Schwefelkohlenstoff aber leicht löslich und durchaus unkrystallisirbar war. Um ihn für die Analyse geeignet zu erhalten, fällte ich die ätherische Lösung wiederholt mit 80procentigem Weingeist. Ich erhielt so ein hellgelbes Pulver, welches erst bei 162° sich dunkeler färbt und erweicht, schon bei 170° sich schwärzt und in etwas höherer Temperatur vollständig verkohlt, ohne zu schmelzen.

1) 0,160 Grm. gaben 0,1883 Grm. AgBr = 0,0780 Grm. Br = 48,7 pC. Br.

2) 0,183 Grm. gaben 0,2055 Grm. AgBr = 0,0874 Grm. Br = 47,7 pC. Br.

Die zur zweiten Analyse verwandte Substanz war nochmals in Aether gelöst und mit Alkohol ausgefällt.

Die Formel $C^{36}H^{27}Br^{3}O^{2}$ verlangt 48,09 pC. Brom.

Wird die hellgelbe Lösung dieses Bromsubstitutionsproductes in Aether oder Benzin mit alkoholischer Kalilösung

erwärmt, so färbt sie sich roth und hinterläfst beim Verdunsten einen gelbrothen, *bromfreien* Körper, *der sich mit blutrother Farbe in Schwefelkohlenstoff löst.* Ich werde hierauf bei der Besprechung des Carotins zurückkommen.

Dem Chlorsubstitutionsproducte konnte durch eine ähnliche Behandlung ebenfalls das Chlor entzogen werden; das entstehende Product löste sich aber nicht mit rother Farbe in Schwefelkohlenstoff.

Die Wirkung des Jods auf den weifsen Körper ist eine weit weniger tiefgehende, als die des Broms und des Chlors. Genau in derselben Weise, wie es bei der Bromirung beschrieben wurde, setzte ich das Hydrocarotin dem Einflusse der Joddämpfe aus, mit der einzigen Abänderung, dafs die Glasglocke in's directe Sonnenlicht gestellt wurde. Nach Verlauf einiger Tage, während welcher der Körper eine immer dunklere Farbe annahm, zeigte derselbe bei auffallendem Lichte ein rein schwarzes Aussehen. Die Gewichtszunahme von 111,2 Milligrm. der angewandten Substanz betrug nach tagelangem Trocknen bei 100° 55,2 Milligrm. = 49,6 pC. Die Formel $C^{36}H^{29}JO^2$ verlangt eine Gewichtszunahme von 48,09 pC. Zu einer Verbrennung mit Aetzkalk reichte die Menge der zur Verfügung stehenden Substanz nicht hin. Der Körper ist schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, Benzin und Schwefelkohlenstoff. Er wird aus der ätherischen Lösung durch schwachen Weingeist als gelblichweifses Pulver gefällt, das sich bei 70° dunkelroth färbt und erweicht und etwas über 80° dickflüssig wird. Von einer exacten Schmelzpunktsbestimmung kann bei allen diesen Körpern nicht die Rede sein.

Ich habe jetzt noch einer Erscheinung zu erwähnen, deren Analogon sich beim gleich zu besprechenden Carotin findet und bei diesem ein erhöhtes Interesse in Anspruch nehmen dürfte. Ich will mich daher hier darauf beschränken,

einfach anzuführen, dafs der weifse primäre Körper sowohl wie seine Substitutionsproducte *Hydrate* zu bilden scheinen, die nur in niederer Temperatur bestehen können. Beim Filtriren ihrer Lösungen in wasserhaltigem Schwefelkohlenstoff entstehen auf den Filterrändern Efflorescenzen, Conglomerate von sehr feinen, concentrisch gruppirten, prismatischen Krystallbildungen, die bei jeder Berührung mit einem Gegenstande, der die gewöhnliche Zimmertemperatur besitzt, in Wasser und den betreffenden Körper zerfallen.

Carotin. — Das zum Zweck der Extrahirung des Hydrocarotins mit Alkohol ausgekochte Coagulum des Möhrensaftes wurde, wie schon erwähnt, mit Schwefelkohlenstoff erschöpft.

Zu dem möglichst concentrirten, in dieser Concentration fast schwarzem Schwefelkohlenstoffauszuge, setzt man etwa ein gleiches Volumen *absoluten* Alkohols. Dieser bereits von Zeise angegebene Weg ist meiner Erfahrung nach der einzige, auf dem das Carotin in deutlichen Krystallen und ohne zu grofsen Verlust in vollkommener Reinheit dargestellt werden kann. Nach einigem Stehen beginnt im mittleren Theile der Flüssigkeit, an der Berührungsfläche der sich langsam wieder nach oben sondernden gelbgefärbten alkolischen Schicht und der darunter befindlichen dunkelrothen schweren Carotinlösung, die Krystallisation. Die ungefähr $^1/_2$ bis $^3/_4$ Linien grofsen quadratischen Krystalle, deren Menge sich nun rasch vermehrt, erscheinen in der Flüssigkeit bei auffallendem Lichte prachtvoll goldgrün glänzend, ganz wie die Flügeldecken der Lytta vesicatoria. Setzt man der Schwefelkohlenstofflösung so viel absoluten Alkohol zu, dafs das Gemisch nicht mehr klar bleibt, oder war dieselbe gar zu concentrirt, so erhält man nur mikroscopische, sehr wenig gut ausgebildete, rubinrothe Krystalle, denen der schöne Goldglanz abgeht. Die ausgeschiedenen, scheinbar vollständig reinen Krystalle bedürfen nun einer langen sorg-

fältigen Behandlung mit heifsem Weingeist. Man findet nämlich mittelst des Mikroscops, dafs ihnen noch ein gelblicher, amorpher Körper anhängt. Sie wurden daher auf einem Filtrum im Plantamour'schen Trichter so lange mit siedendem 80procentigem und zuletzt absolutem Alkohol gewaschen, bis dieser nur schwach gelb gefärbt abtropfte und auf einem Uhrgläschen verdunstet unter dem Mikroscop keine Spur von kleinen runden gelblichen Tröpfchen zeigte, sondern nur sehr kleine, kreuzförmig gruppirte, anscheinend octaëdrische und den mikroscopischen Formen des Ammoniumplatinchlorids äufserst ähnliche Carotinkrystalle hinterliefs.

Das Carotin ist also auch im reinen Zustande in kochendem absolutem Alkohol nicht völlig unlöslich. Seine Löslichkeit darin wird beträchtlicher, wenn ihm Hydrocarotin, oder amorphes Carotin, von dem nachher die Rede sein wird, oder gar ein fetter Körper beigemengt ist.

Das durch Waschen mit Alkohol gereinigte Carotin hat im lufttrockenem Zustande eine rothbraune Farbe und zeigt den schönsten Sammetglanz. Durch Trocknen bei 100° geht das dunkelere Braunroth in ein lebhaftes Roth über. Es hat nun die gröfste Aehnlichkeit mit dem auf nassem Wege reducirten metallischen Kupfer und besitzt in hohem Grade den Geruch der Florentinischen Veilchenwurzel, der besonders lebhaft beim Erwärmen hervortritt. Es ist, aufser in Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Benzin und ätherischen Oelen, wird auch von fetten Oelen schon in der Kälte langsam mit rother Farbe aufgenommen, löst sich aber schwer in Aether, Chloroform und Alkohol. Sein spec. Gewicht ist wenig gröfser als das des Wassers.

In der beschriebenen Gestalt ist das Carotin unstreitig einer der schönsten Körper, den die organische Chemie aufzuweisen hat. Leider ist diefs schöne Aeufsere von sehr unbeständiger Art. Schon im zerstreuten Tageslichte wird

die Farbe desselben immer heller und heller. Ich hatte gefunden, dafs die Lösung des Carotins in Benzin aufserordentlich scharfe und zugleich für eine mikroscopische Besichtigung hinreichend kleine Krystalle liefert. Ein Uhrgläschen, auf dem etwas dieser Benzinlösung der freiwilligen Verdunstung überlassen war, hatte sich über und über mit kleinen dunkelrothen Punkten bedeckt, die sich unter dem Mikroscop als vollkommen scharf ausgebildete Würfel *) zu erkennen gaben. Das Uhrgläschen wurde mehrere Tage dem Sonnenlichte ausgesetzt.

Die Würfel boten jetzt unter dem Mikroscop einen eigenthümlichen Anblick dar. Alle waren gleichmäfsig mit einem farblosen Rande umgeben; jeder bestand aus zwei in einander geschachtelten, regelmäfsigen Quadraten, von denen das äufsere gröfsere farblos, das innere dunkelroth war. Diese inneren rothen Quadrate wurden nun täglich kleiner und nach Verlauf von etwa drei Wochen waren sämmtliche Würfel völlig farblos geworden.

Das so gebleichte Carotin ist auffallender Weise nun sehr schwerlöslich in Schwefelkohlenstoff und Benzin, aber leichtlöslich in Alkohol und Aether geworden. Aus allen diesen Lösungen scheidet es sich immer nur amorph wieder aus. Die auf dem Uhrgläschen aus dem Rothen in's Farblose übergegangenen Würfel waren nur noch Afterkrystalle.

Ob das Carotin diese Veränderung auch im Dunkeln erleidet, vermag ich noch nicht zu entscheiden; im zerstreuten Tageslichte sah ich jedoch diesen Procefs, wenn auch langsamer, vor sich gehen. Jedenfalls glaube ich die Angabe Wackenroder's, dafs die Entfärbung des mit fettigen Theilen verunreinigten Carotins durch den zersetzen-

*) Wackenroder und Zeise geben an, dafs das Carotin in rhombischen Tafeln krystallisire.

den Einfluſs des ranzig werdenden Fettes bedingt, das reine Carotin aber unveränderlich ist, dahin berichtigen zu können, daſs vollkommen reines Carotin im Sonnenlichte rasch, im zerstreuten Tageslichte langsamer farblos wird, seinen Veilchengeruch und seine Krystallisirbarkeit verliert und gegen Lösungsmittel, sowie gegen ein später anzuführendes Reagens ein durchaus anderes Verhalten zeigt. Die quantitative Untersuchung des durch Sonnenlicht veränderten Carotins muſs ich mir vorbehalten.

Eine ähnliche Veränderung wie im Lichte erleidet das Carotin auch in höherer Temperatur. 0,1402 Grm. völlig reines, bei 90° getrocknetes Carotin verloren, obgleich die Farbe etwas heller wurde, nichts von ihrem Gewichte, als sie nach einander je eine Stunde einer Temperatur von 100, 110, 120, 125 Graden ausgesetzt wurden. Anhaltend auf 150° erwärmt nahm aber das Gewicht allmälig um 14 Mgrm., also um 10 pC. ab. Der Geruch war verschwunden und die Farbe schmutzig-braunroth geworden. Gegen Lösungsmittel verhielt sich dieſs Umwandlungsproduct genau wie das durch Sonnenlicht hervorgebrachte und schied sich wie letzteres aus seinen Lösungen stets amorph aus. Eine damit angestellte Analyse ergab den Wasserstoffgehalt geringer, als er sich aus den weiter unten anzuführenden Analysen des reinen unveränderten Carotins berechnet. Da diese Analyse aber nur mit 0,11 Grm. Substanz ausgeführt werden konnte und deſshalb kein groſses Vertrauen in Anspruch nehmen kann, die gefundenen Zahlen aufserdem keine einfachen Beziehungen erkennen lassen zu der später aufzustellenden Formel für das Carotin, so theile ich sie hier nicht weiter mit. Ich glaube indeſs auf Grund dieser Analyse und der gefundenen Gewichtsabnahme die Vermuthung aussprechen zu können, daſs die Ursache für die Aenderung der physikalischen Eigenschaften eine chemische Zersetzung ist. Ob dieſs durch

Wärme hervorgebrachte Verwandlungsproduct identisch ist mit dem im Lichte entstehenden, kann ich noch nicht entscheiden.

Das geschmolzene Carotin verhält sich genau wie das anhaltend auf 150° erhitzte.

Der Schmelzpunkt des Carotins wurde in Uebereinstimmung mit Zeise's Angabe zu 167°,8 gefunden. Es war :

$$N\,(T - t)\ 0{,}000154 = 160\ (165 - 52)\ 0{,}000154.$$

Bei 126° tritt aber schon ein Erweichen ein.

Bei der Schmelztemperatur bildet das Carotin ein dickes dunkelrothes Liquidum; erst bei stärkerem Erhitzen wird es dünnflüssig. Wenn es auf 250° erhitzt wurde, stellte es nach dem Erkalten eine weiche gelbrothe Masse dar, durchaus ähnlich dem Producte, in welches bei dieser Temperatur das Hydrocarotin übergeht. In etwas höherer Temperatur verkohlt es, ganz wie letzteres, unter Entwickelung brenzlich riechender Dämpfe, die sich zum Theil im kälteren Ende des Röhrchens zu farblosen Tropfen condensiren.

Das nach dem oben beschriebenen Verfahren erhaltene Carotin zeigte sich bei der Untersuchung mittelst Lupe und Mikroscop vollkommen rein. Nichts desto weniger krystallisirte ich es noch einige Male um, um für die vorzunehmenden Analysen ein völlig zuverlässiges Präparat zu haben. Es wurde zu diesem Zwecke wieder in Schwefelkohlenstoff gelöst und filtrirt. Bei der Filtration dieser Lösungen machte ich nun die eigenthümliche Beobachtung, dafs, wenn die Lösung anfing langsamer durch das Filtrum zu gehen, eine gröfsere Menge von Flüssigkeit also während längerer Zeit der Verdunstung auf dem Filter ausgesetzt war, alsdann eine *schneeweifse, aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehende Efflorescenz* auf den Rändern des Filtrums in reichlichem Mafse entstand. Da ich beim Hydrocarotin ein ähnliches Effloresciren aus seinen Lösungen in Schwefelkohlen-

stoff bemerkt hatte, so war ich anfangs geneigt, die weifse Krystallisation auf Rechnung dieses Körpers zu setzen, welcher vom Carotin trotz alles Waschens vielleicht doch noch nicht völlig getrennt sei. Das gesammte Carotin wurde also nochmals nach dem Umkrystallisiren im Plantamour'schen Trichter mit absolutem Alkohol behandelt. Trotzdem bildeten sich nach abermaligem Auflösen und Filtriren die nämlichen Efflorescenzen in ebenso reichlicher Menge. Ich fand jetzt, *dafs diese weifsen Bildungen bei jeder Berührung blutroth werden;* ein einmaliges Anhauchen genügte, um die auf dem ganzen Filterrande befindliche weifse Krystallisation in eine dunkelrothe zu verwandeln. Diese Verwandlung war stets von einem vorübergehenden Flüssigwerden begleitet. Es lag nahe, der durch die Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs bedingten Kälteerzeugung eine wesentliche Rolle bei diesem interessanten Farbenspiel zuzuweisen.

Da die weifse Efflorescenz bei jeder Berührung erst flüssig wurde und dann hinterher wieder erstarrte, so war nicht anzunehmen, dafs Weifs etwa die Farbe des trockenen Carotins in niederer Temperatur sei.

Trockenes Carotin, in einer Kältemischung auf — 10° erkältet, behielt seine Farbe.

Eine schwache Auflösung des Carotins in Schwefelkohlenstoff in die Kältemischung gebracht, wurde bedeutend heller und trübe von einer weifsen Ausscheidung.

Eine concentrirte Lösung auf einem Uhrgläschen auf die Kältemischung gesetzt, verwandelte sich zum gröfsten Theile in eine weifse Masse, die bei jeder Berührung oder beim Herausnehmen des Schälchens aus der Kältemischung zerfloſs, wieder in die Kältemischung gebracht sofort blutroth erstarrte und wieder weifs wurde, sobald genügende Erkältung eingetreten war.

Eine Lösung des Carotins in Benzin verhielt sich ähnlich, nur sah die erstarrte Masse nicht weifs, sondern etwas gelblich aus.

Es war aus diesen Versuchen zu schliefsen, dafs das Carotin entweder in niederer Temperatur mit seinen Lösungsmitteln Schwefelkohlenstoff und Benzin krystallisirende farblose Verbindungen eingeht, die bei der geringsten Erwärmung zerfallen und sich in Auflösungen des Carotins umwandeln, oder aber, da der angewendete Schwefelkohlenstoff so wenig wie das Benzin völlig entwässert war, dafs das Carotin, ähnlich wie das Chlor, die schweflige Säure u. s. w. bei 0° oder unter 0° ein krystallisirbares Hydrat bildet. Um diese Frage zu entscheiden, stellte ich mir dadurch eine gröfsere Menge dieses Chamäleons dar, dafs ich das mit Schwefelkohlenstoff extrahirte und von diesem noch feuchte, ursprüngliche Möhrensaftcoagulum in flacher Lage an der Luft ausbreitete. Schon nach kurzer Zeit war die ganze Masse wie mit einem weifsen Schimmelpilz überzogen. Ich brachte mit Hülfe eines kleinen Messers so viel als möglich davon auf ein Uhrschälchen. Die mit dem Messer unmittelbar in Berührung befindlichen Partieen zerflossen natürlich auf demselben, die gröfsere Hälfte aber gelangte noch im weifsen Zustande auf das Glas und zerfloss hier. Es befanden sich jetzt auf dem Uhrgläschen eine wasserhelle Flüssigkeit, die in der That nur Wasser war, und darin suspendirt dunkelrothe Massen von Carotin, zu gleicher Zeit aber auch einzelne *gelbe* Partieen.

Die weifse Efflorescenz ist also eine Verbindung des Carotins mit Wasser, *ein Hydrat*. Der Umstand, dafs das Carotin in Wasser völlig unlöslich ist, läfst diese Annahme etwas auffallend erscheinen, aber Versuche, die ich mit vollkommen trockenem Schwefelkohlenstoff anstellte, bestätigten dieselbe. Von einer quantitativen Untersuchung dieser eigen-

thümlichen Verbindung mufste ich abstehen, obgleich, wenn gröfsere Mengen des Carotins zu Gebote gestanden hätten, eine annähernde Bestimmung des Wassergehalts wohl auszuführen gewesen wäre.

Ich erwähnte, dafs auf dem Uhrgläschen neben dunkelrothen Partieen, die nach sorgfältigem Aussuchen und Lösen in Benzin beim Verdunsten die characteristischen rubinrothen Carotinwürfel lieferten, sich auch etwas von einem *hellgelben* Körper befand. Dieser gelbe Körper bildete sich in gröfserer Menge, wenn die aus vollkommen reiner Carotinlösung auf den Filterrändern entstandenen Efflorescenzen allmälig die Lufttemperatur annahmen. Befindet sich kein Schwefelkohlenstoff mehr auf dem Filter, so werden die weifsen Krystallisationen, wenn sie unberührt bleiben, allmälig roth, ohne ihre äufsere Form zu ändern. Nimmt man sie nun nach einiger Zeit ab, so bemerkt man, dafs sich die anfangs sämmtlich rothen Gebilde zum Theil in eine hellgelbe Masse verwandelt haben. Was roth geblieben, ist unverändertes krystallisirbares Carotin. Der gelbe Körper ist amorph und schwerlöslich in Schwefelkohlenstoff gewordenes Carotin. Er verhält sich also in dieser Hinsicht dem im Lichte und dem bei 150° veränderten Carotin ähnlich, unterscheidet sich aber von beiden durch die schwefelgelbe Farbe. Ich halte ihn übrigens nicht mit jenen beiden Umwandlungsproducten für identisch, wenigstens nicht mit dem letzteren. Die Art seiner Entstehung schliefst den Gedanken an eine stattgefundene Zersetzung des Carotins eigentlich aus. Ich glaube, dafs hier nur die Fragen aufgeworfen werden können: „ist er Carotin in amorpher Modification, oder ist er ein beständigeres Hydrat des Carotins?“ Das Letztere glaube ich verneinen zu müssen. Zwar reichte zu einer Analyse die Menge der Substanz nicht hin, aber diese liefs niemals beim Erhitzen im Glasröhrchen einen Wassergehalt erken-

nen. — Der gelbe Körper verhielt sich beim Erhitzen genau wie Carotin; er erweichte bei 125°, wobei er zugleich dunkelroth wurde, und zerflofs bei 168°.

Aufser dem weifsen, nur in niedrigerer Temperatur bestehenden Hydrate scheint übrigens doch noch ein anderes, weniger unbeständiges zu existiren. Wenn man eine wenig concentrirte Lösung von Carotin in Schwefelkohlenstoff mit viel absolutem Alkohol versetzt, so viel, dafs die anfangs entstehende Trübung durch weiteren Zusatz wenigstens beim Erwärmen verschwindet, und überläfst diese Lösung in einem offenen Becherglase längere Zeit der Ruhe und der freiwilligen Verdunstung, so setzen sich am Boden des Gefäfses octaëdrische, zu regelmäfsigen Kreuzen gruppirte Carotinkrystalle ab, ganz so, wie sie, aber von mikroscopischer Reinheit, beim raschen Verdunsten einer alkoholischen Carotinlösung auf einem Glasplättchen erhalten werden. In der Flüssigkeit aber schwimmen gleichzeitig farblose, äufserst dünne und defshalb irisirende, bis zu 4 Linien lange rhombische Blättchen, die beim Herausfischen nach einiger Zeit roth werden, und, rasch in Benzin gelöst, auf einem Uhrgläschen in dieser Lösung der Verdunstung überlassen, farblose, ungewöhnlich scharf ausgebildete, sechsseitige rhombische Prismen geben. Den Wassergehalt dieser rhombischen Krystalle konnte ich, da alles, was ich davon besafs, kein Fünftel-Milligramm war, nicht constatiren, aber ich halte ihn für wahrscheinlich. Jedenfalls enthalten die Krystalle unverändertes Carotin; sie geben nämlich mit concentrirter Schwefelsäure die weiter unten zu besprechende, aufserordentlich empfindliche und characteristische Reaction. Diese Reaction tritt aber schon nach einigen Tagen nicht mehr ein; sie haben sich alsdann durch den Einflufs des Lichts in der bekannten Weise verändert.

Ich habe mit dem unveränderten, für diesen Zweck eigens im Dunkeln aufbewahrten Carotin zwei Elementaranalysen angestellt. Da die gefundenen Zahlen recht gut unter einander übereinstimmten und die daraus sich berechnende Formel vortrefflich gewisse Beziehungen erkennen liefs zwischen dem Carotin und der oben beschriebenen weifsen Substanz, auf die ich durch die Untersuchung der letzteren geführt war, so begnügte ich mich damit, um den Rest des Carotins zu weiteren Versuchen anwenden zu können.

1. 0,198 Grm. Carotin gaben 0,611 Grm. C^2O^4 = 0,1666 Grm. C und 0,1747 Grm. H^2O^2 = 0,0194 Grm. H.
2. 0,213 Grm. gaben 0,6556 Grm. C^2O^4 = 0,1788 Grm. C und 0,1872 Grm. H^2O^2 = 0,0208 Grm. H.

Es berechnet sich hieraus für das Carotin die Formel $C^{36}H^{24}O^2$.

	Berechnet		Gefunden	
			1.	2.
C	216	84,37	84,14	83,98
H	24	9,37	9,80	9,77
O	16	6,26	—	—
	256	100,00.		

Von einer Aequivalentbestimmung konnte beim Carotin so wenig, wie bei dem weifsen Körper, wenigstens vorläufig die Rede sein. Ich möchte aber dennoch einen Umstand hervorheben, der der Formel $C^{36}H^{24}O^2$ vielleicht eine gröfsere Bedeutung giebt. Sie stellt das Carotin neben die es in den Möhren begleitende weifse Substanz, deren einfachster Ausdruck $C^{36}H^{30}O^2$ ist. Ich habe nun bei der Beschreibung der dreifach-gebromten weifsen Substanz, des Tribrom-Hydrocarotins, bereits angeführt, dafs weingeistige Kalilösung derselben das Brom entzieht und ein Körper resultirt, der sich in Schwefelkohlenstoff ganz wie das Carotin mit hochrother Farbe löst. Ob dieser Körper wirklich Carotin ist, ob also die successive Behandlung der weifsen Substanz mit Brom und mit Kalihydrat in der That eine künstliche Imitation von

Processen ist, die in der Mohrrübenwurzel verlaufen, scheint mir zwar wahrscheinlich, aber es reichen die Gründe, mit denen ich gegenwärtig meine Ansicht unterstützen kann, für eine objective Ueberzeugung noch nicht hin.

Die Entstehung des Carotins aus dem weifsen Körper würde nach folgenden Gleichungen stattfinden :

$$\underbrace{C^{36}H^{30}O^2}_{\text{Hydrocarotin}} + 6\,Br = \underbrace{C^{36}H^{27}Br^3O^2}_{\text{Tribromhydrocarotin.}} + 3\,HBr$$

$$C^{36}H^{27}Br^3O^2 + 3\,KHO^2 = \underbrace{C^{36}H^{24}O^2}_{\text{Carotin.}} + 3\,KBr + 6\,HO$$

Als wesentliches Glied in der Beweisführung fehlt noch die Ermittelung der quantitativen Zusammensetzung des rothen Körpers, der durch Behandlung des Tribromhydrocarotins mit Kalilauge entsteht. Zur Unterstützung des aus meinen Versuchen gezogenen Schlusses möchte ich Folgendes hervorheben.

Der durch Einwirkung von Kalihydrat auf das Tribromhydrocarotin entstehende Körper löst sich mit der characteristischen dunkelrothen Farbe des Carotins in Schwefelkohlenstoff. Ich konnte ihn aus dieser Lösung bis jetzt zwar nur amorph erhalten, aber reines Carotin scheint nach dem Kochen mit alkoholischer Lösung von Kalihydrat ebenfalls seine Krystallisirbarkeit verloren zu haben; wenigstens gelang es mir nicht, so behandeltes Carotin wieder in Krystalle überzuführen.

In seinem Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure weicht er von dem krystallisirten Carotin ab, aber er verhält sich in dieser Beziehung genau wie die oben besprochene gelbe Modification des Carotins.

Es ist bekannt, dafs die rothe Varietät der cultivirten Mohrrübenwurzel in den ersteren Stadien ihrer Entwickelung weifs ist und erst allmälig durch Gelb in Roth übergeht.

Es scheint mir gar nicht unwahrscheinlich, dafs sie im jüngeren Zustande nur den weifsen Körper von der Zusammensetzung $C^{36}H^{30}O^2$ enthält, welcher dann durch einen einfachen Oxydationsprocefs, bewirkt etwa durch den vielen im Status nascendi befindlichen Sauerstoff, der bei der Bildung des Zuckers aus Kohlensäure und Wasser frei werden mufs, in Carotin = $C^{36}H^{24}O^2$ übergeht. Zwar gelang es mir auf keine Weise, das Hydrocarotin durch directe Oxydation — ich habe sein indifferentes Verhalten gegen eine Menge von Oxydationsmitteln früher angeführt — in Carotin überzuführen, so wenig wie ich durch reducirende Einflüsse eine Verwandlung des Carotins in Hydrocarotin bewerkstelligen konnte; aber so beweisend auch das Gelingen eines dieser Processe gewesen wäre, so wenig beweist das Gegentheil. Wenn bislang auch in manchen Fällen die Imitation des Chemismus in den Organismen gelungen ist, so wird doch Niemand behaupten wollen, dafs die heutige Chemie auch nur annähernd die Bedingungen kennt, von denen die Abwickelung der chemischen Processe in den Pflanzen und Thieren abhängt.

Die Frage, ob auch in den weifsen Varietäten der cultivirten und in der Wurzel der wildwachsenden Daucus Carota die beiden hier beschriebenen Körper existiren, hoffe ich in der nächsten Zeit zur Entscheidung zu bringen.

Die Wackenroder'sche Beobachtung, dafs nur frische Möhren Carotin liefern — sie ist wohl nicht streng richtig, denn ich habe das zu meinen Versuchen dienende Carotin um Ostern, also ein halbes Jahr nach der Ernte dargestellt —, findet ohne Zweifel ihre einfache Erklärung darin, dafs das Carotin in denselben unter dem Einflusse des Lichts und vielleicht der Luft in der beschriebenen Weise verändert, vielleicht in amorphes Carotin übergeführt wird.

Die Lösungen des Carotins werden durch alkoholische Auflösungen verschiedener Metallsalze nicht gefällt; Eisen-

chlorid ertheilt der weingeistigen Lösung eine bei auffallendem Lichte grünlich erscheinende dunklere Färbung. Die Alkalien führen weder in wässeriger, noch in alkoholischer Lösung eine Zersetzung herbei. Schwefelwasserstoff ist im trocknen wie im feuchten Zustande ohne Wirkung, ebenso Schwefelammonium in weingeistiger Lösung. Verdünnte und concentrirte Mineralsäuren, mit Ausnahme der concentrirten Schwefelsäure und der rauchenden Salpetersäure, verändern das Carotin nicht; auch trockenes Salzsäuregas wirkt nicht darauf.

Rauchende Salpetersäure löst das Carotin schon in der Kälte mit gelbrother Farbe. Aus der Lösung fällt Wasser einen citrongelben Körper, der sich in absolutem Alkohol und Aether schwierig, in Schwefelkohlenstoff gar nicht löst und sich als ein Nitrosubstitutionsproduct zu erkennen giebt.

Concentrirte Schwefelsäure färbt das Carotin sofort prachtvoll *purpurblau* und löst es in der Kälte langsam, bei gelindem Erwärmen schneller mit derselben Farbe. Dieses ausgezeichnete Verhalten bietet ein Mittel dar, zu entscheiden, ob das Carotin in den Hydraten und in der amorphen Modification wenigstens seine Fundamentaleigenschaften bewahrt hat. Die Hydrate, sowohl das in Lösungen entstehende beständigere, als das nur in niederer Temperatur bestehende geben die Reaction. Die gelbe Modification dagegen, sowie das im Lichte veränderte und das längere Zeit auf 150° erwärmte oder geschmolzene Carotin färben sich beim Uebergiefsen mit concentrirter Schwefelsäure schwarzbraun und lösen sich mit umbrabrauner Farbe.

Die tiefblaue Lösung des Carotins in Schwefelsäure wird in dem Mafse, als sie Wasser aus der Luft anzieht, allmälig mifsfarbig und heller. Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser verschwindet die blaue Farbe und es scheiden sich *dunkelgrüne* Flocken aus, die unverändertes Carotin sind.

Sie färben sich mit concentrirter Schwefelsäure wiederum blau und lösen sich mit der characteristischen dunkelrothen Farbe in Schwefelkohlenstoff. Die einzige Veränderung, welche das Carotin durch die Schwefelsäure erleidet, ist die, dafs es, ähnlich wie das Hydrocarotin, amorph und in dieser amorphen Form leichter als das krystallisirte Carotin durch den Einflufs des Lichts verändert wird. Schon nach einigen Stunden wird es von concentrirter Schwefelsäure nicht mehr blau, sondern nur braun gefärbt.

Schweflige Säure, mit in Wasser vertheiltem Carotin zusammentreffend, übt keine andere Wirkung darauf aus, als dafs es die rothe Farbe desselben, und zwar sehr langsam, in eine *kaffeebraune* umkehrt. Erwärmte Kalilauge regenerirt die rothe Farbe.

Trockene schweflige Säure dagegen färbt das Carotin sogleich *dunkelindigblau*. Ein gewogenes Quantum desselben, in einem Porcellanschiffchen mehrere Stunden mit trockener schwefliger Säure behandelt, hatte keine Gewichtsveränderung erfahren. Der Körper ist, trotz der blauen Farbe, *völlig unverändertes* Carotin; denn er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit purpurblauer Farbe, in Schwefelkohlenstoff und Benzin mit rother Farbe und kann aus seiner Lösung in Benzin wieder in rothen Würfeln krystallisirt erhalten werden. Er ist aufserdem schwefelfrei und nimmt bei 125° die rothe Farbe des Carotins an. Verdünnte Mineralsäuren lassen die blaue Farbe ungeändert; durch Erwärmen mit wässeriger Kalilauge geht aber die blaue Farbe wieder in die rothe über. Chlor wirkt darauf ganz wie auf das unveränderte Carotin, es entsteht ein farbloses Substitutionsproduct.

Was das Verhalten der Halogene gegen das Carotin anbetrifft, so erzeugen sie alle Substitutionsproducte, von denen ich bis jetzt aber nur das Product der Einwirkung

des trockenen Chlorgases einer quantitativen Prüfung unterworfen habe.

0,145 Grm. des Carotins, anhaltend mit trockenem Chlor behandelt, wogen nach sorgfältigem Trocknen 0,226 Grm.

Es hatte also eine Gewichtszunahme von 55,86 pC. stattgefunden. Der Eintritt von 4 Aeq. Chlor für Wasserstoff würde das Gewicht um 54 pC. vermehrt haben. Das Carotin hatte bei dieser Behandlung eine weifsgelbe Farbe angenommen und löste sich jetzt zum gröfsten Theile leicht in kochendem Alkohol. Wasser fällte aus der alkoholischen Lösung ein weifses Pulver, das sich leicht in Aether, Benzin und Schwefelkohlenstoff löst, bei 100° dunkelroth und weich wird und bei 120° schmilzt.

0,153 Grm. lieferten 0,2291 Grm. AgCl = 0,0567 Grm. Cl = 37,06 pC. Die Formel $C^{36}H^{20}Cl^4O^2$ verlangt 36,04 pC. Cl.

Ein geringer Theil des mit Chlor behandelten Carotins hatte sich in Alkohol nicht gelöst. Er wurde in Schwefelkohlenstoff aufgenommen, welcher beim Verdunsten ein orangefarbenes Pulver gab, das ebenfalls, aber wahrscheinlich weniger Chlor enthielt, erst bei 115° erweichte und bei 150° zähflüssig wurde. Es war offenbar ein niedereres Substitutionsproduct, da es hinsichtlich seiner Löslichkeit in Alkohol in der Mitte stand zwischen dem Quadrichlorcarotin und dem Carotin und ebenso in Betreff seines Schmelzpunktes.

Durch den Eintritt von Chlor in den Atomencomplex des Carotins und Hydrocarotins werden augenscheinlich die Schmelzpunkte herabgedrückt; Jod scheint ihn noch mehr zu erniedrigen. Das Tribromhydrocarotin war nicht schmelzbar.

Für das Carotin sowohl, wie für das Hydrocarotin sind noch eine Menge Fragen zu beantworten. Ich habe dieselben zum Theil in der vorstehenden Abhandlung an den betreffenden Stellen angeregt und hoffe mich ihrer Erledigung

recht bald unterziehen zu können. Namentlich denke ich auch den Samen der Daucus Carota einer chemischen Prüfung zu unterwerfen.

9. Notiz über die Einwirkung von Einfach-Schwefelkohlenstoff auf Antimonsuperchlorid;

von *Demselben.*

Es dürfte ohne Frage von nicht geringem Interesse sein, die Existenz des Sulfocarbonylchlorürs, des Chlorürs vom Schwefelkohlenstoff, unzweifelhaft darzuthun. Es erhielte dadurch nicht blofs die Anschauung einen neuen Halt, nach welcher man den Schwefelkohlenstoff neben das Anhydrid der Kohlensäure stellt, sondern es wäre auch zugleich der Weg geebnet zur Darstellung einer Reihe der wichtigsten Verbindungen, z. B. eines Harnstoffs, der an der Stelle von Sauerstoff Schwefel enthielte.

Kolbe hat allerdings schon vor mehreren Jahren *) ein Kohlensulfichlorid beschrieben und dasselbe durch Einwirkung von trockenem Chlorgas auf Schwefelkohlenstoff, oder auch durch Wechselwirkung zwischen Schwefelwasserstoff und Kohlensuperchlorid in Rothglühhitze erhalten. Wenn das in solcher Weise dargestellte Product auch wirklich der hier in Rede stehende Körper gewesen ist — und zu dieser Annahme, glaube ich, berechtigen weder die damals veröffentlichten Analysen, noch die angeführten Eigenschaften — so ist derselbe wenigstens nach jenen Methoden nicht in derjenigen Reinheit dargestellt, welche erforderlich sein

*) Diese Annalen XLV, 41.

dürfte, um die Fragen über die Constitution dieses Körpers zur Entscheidung zu bringen.

Ich versuchte die Darstellung des Sulfocarbonylchlorürs nach Analogie der Bildung des Carbonylchlorürs, indem ich den von E. Baudrimont beschriebenen *) und für meinen Zweck durch langsames Ueberleiten von Schwefelkohlenstoffdampf über rothglühende Knochenkohle bereiteten Einfach-Schwefelkohlenstoff in erwärmtes Antimonsuperchlorid leitete. Mehrfach wiederholte und verschiedentlich modificirte Versuche lehrten mich, dafs bei der sehr energischen Reaction aufser Antimonchlorür nur *Halbchlorschwefel* und *Kohlensuperchlorid* entsteht, dafs also keine directe Vereinigung des Chlors mit der Atomgruppe CS oder C^2S^2 statthat.

Göttingen, den 1. August 1860.

Verallgemeinerung der acidimetrischen Methode;

von *E. Langer* und *R. Wawnikiewicz.*

Wir haben im Folgenden auf Professor Bunsen's Veranlassung eine von demselben vorgeschlagene Methode geprüft, durch welche man mittelst der gewöhnlichen, zur Bestimmung freier Säuren und Alkalien dienenden Titrirflüssigkeiten alle an solche Basen gebundenen Säuren bestimmen kann, welche durch ätzende oder kohlensaure Alkalien ohne Verunreinigung und vollständig abscheidbar sind. Fügt man nämlich dem auf seinen Säuregehalt zu

*) Compt. rend. XLIV, 1000—1002; im Auszuge: Chemisches Centralblatt 1857, Seite 572.

prüfenden Salze so viel einer titrirten Alkalilösung im Ueberschufs hinzu, bis die Basis vollständig gefällt ist, und bestimmt man weiter noch, ebenfalls alkalimetrisch, den Alkaligehalt der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit, so ist dadurch die Menge der mit der Basis im untersuchten Salze verbundenen Säure gegeben.

Wir wählten zu unseren Versuchen drei Titrirflüssigkeiten, die erste mit ätzendem Kali, die zweite mit kohlensaurem Natron und die dritte mit Chlorwasserstoffsäure. Es bezeichnen in Beziehung auf eine beliebige Einheit

k das Atomgewicht des wasserfreien Kali's;
n „ „ „ „ „ „ kohlensauren Natrons;
c „ „ „ der wasserfreien Salzsäure;
a „ „ „ „ zu bestimmenden Säure.

Es sei enthalten in der Volumeneinheit:

der ersten Titrirflüssigkeit das Gewicht α k wasserfreies Kali,
der zweiten „ „ „ „ α n kohlensaures Natron,
der dritten „ „ „ „ α c wasserfreie Salzsäure;

es betrage ferner das zur Analyse angewandte Gewicht des Salzes p. Sind t Volumina Titrirflüssigkeit nöthig, um die in p Gewichtstheilen des Salzes enthaltene Säure zu neutralisiren, so beträgt das Gewicht dieser in p des Salzes enthaltenen Säure

$$\alpha\, a\, t.$$

In diesem Ausdruck ist nur t zu bestimmen, was auf folgende Weise geschehen kann:

Man löst die abgewogene Salzmenge p in Wasser auf, tropft so lange alkalische Titrirflüssigkeit hinzu, bis eine starke alkalische Reaction eintritt, spült die Flüssigkeit sammt dem Niederschlage in ein Mafsgefäfs, rührt sorgfältig um und mifst von der Gesammtflüssigkeit, deren Volumen v_1 betrage, v Volumina ab, indem man sie durch ein zuvor nicht befeuchtetes Filter in ein anderes kleines Mafsgefäfs filtrirt. Die abfiltrirte Flüssigkeit vom Volumen v wird nun,

wie gewöhnlich, auf ihren Gehalt an freiem Alkali titrirt. Betrug das Volumen der verwendeten alkalischen Titrirflüssigkeit t_0 und das der verwendeten sauren Titrirflüssigkeit t_1, so erhält man $t = t_0 - \frac{v_1}{v} t_1$ und daher den Säuregehalt s der abgewogenen Probe p in Procenten aus der Gleichung

$$(1) \qquad s = \frac{100}{p} \alpha a \left(t_0 - \frac{v_1}{v} t_1\right)$$

Wählt man das Gewicht p der Probe so, dafs

$$p = 100\, \alpha a$$

wird und die Flüssigkeitsvolumina so, dafs

$$\frac{v_1}{v} = \frac{1}{2}$$

ist, so erhält man die einfache Formel

$$(2) \qquad s = t_0 - \tfrac{1}{2} t_1.$$

Diese Methode setzt voraus, dafs die Flüssigkeiten, mit welchen die Titrirungen vorgenommen werden, vor und nach der Vermischung dasselbe Volumen beibehalten. Streng genommen ist diefs zwar nicht der Fall; allein wendet man solche Verdünnungen an, wie sie bei Fällungen gewöhnlich gewählt werden, so fällt die Unsicherheit innerhalb der Grenzen der übrigen kleinen Beobachtungsfehler, mit welchen die Titrirmethode, wie jede andere analytische Methode, behaftet ist.

Wir haben zu den folgenden Bestimmungen eine Reihe salpetersaurer und schwefelsaurer Salze gewählt, die mit besonderer Sorgfalt dargestellt waren, und überall als Volumeneinheit der Titrirflüssigkeiten 1 Cubikcentimeter, sowie $k = 47{,}2$, $n = 53{,}0$ und $c = 36{,}5$ angenommen. Dabei war $\alpha = 0{,}001$ Grm. Drückt man p in Grammen aus, so wird Formel (1)

$$s = \frac{a}{10\, p} \left(t_0 - \frac{v_1}{v} t_1\right)$$

1. *Salpetersaurer Baryt.* — Das scharf getrocknete, durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigte Salz wurde in kalter Lösung mit der kohlensauren Natronflüssigkeit titrirt :

	Versuch I.	Versuch II.
a	54	54
p	4,353	4,353
t_0	35,5	37,6
t_1	1,1	2,2
$\frac{v_1}{v}$	2	2.

s durch Titrirung gefunden. Versuch I . . . 41,30.
„ „ „ „ „ II . . . 41,17.
Im Mittel . . 41,23.
Aus der Zusammensetzung des Salzes berechnet 41,36.

2. *Salpetersaurer Strontian.* — Die Fällung geschah in der Kälte mit der titrirten kohlensauren Natronlösung. Die Versuche gaben :

	I.	II.
a	54	54
p	3,533	3,533
t_0	36,2	38,5
t_1	1,5	2,6
$\frac{v_1}{v}$	2	2.

s durch Titrirung bestimmt. Versuch I . . . 50,74.
„ „ „ „ „ II . . . 50,89.
Im Mittel . . 50,81.
Aus der Zusammensetzung des Salzes berechnet 51,04.

3. *Salpetersaures Zinkoxyd.* — Da dieses Salz nicht von genau constantem Wassergehalt erhalten werden kann, so wurde eine nicht gewogene Menge desselben in Wasser aufgelöst, die Lösung in zwei genau gleiche Theile getheilt, in dem einen der Zinkoxydgehalt bestimmt und in dem anderen die Titrirung durch kohlensaures Natron in der Kochhitze vorgenommen. Die erste Bestimmung ergab 0,5312 Zinkoxyd, welche 1,240 Grm. wasserfreiem salpetersaurem Zinkoxyd entsprechen :

a	54
p	1,24
t_0	27,4
t_1	7,2
$\frac{v_1}{v}$	2.

s durch Titrirung gefunden . . . . . 57,49.
Aus der Zusammensetzung von p berechnet 57,15.

4. *Salpetersaures Kupferoxyd.* — Da auch dieses Salz nicht von genau constantem Wassergehalt erhalten werden kann, wurde wie bei dem vorigen verfahren. 1 Grm. desselben hinterliefs bei dem Glühen 0,2964 Kupferoxyd, welche 40,32 pC. Salpetersäure im Salze entsprechen. Die Flüssigkeit wurde mit Aetzkali titrirt und vor dem Zurücktitriren mit Salzsäure anhaltend gekocht. Der Versuch gab :

a	54
p	6,153
t_0	62,0
t_1	7,9
$\frac{v_1}{v}$	2.

s durch Titriren gefunden . . . . . 40,32.
Nach dem Kupferoxydgehalt berechnet . . 40,54.

5. *Salpetersaures Bleioxyd.* — Das Salz wurde in der Kälte durch die titrirte kohlensaure Natronlösung gefällt :

	I.	II.
a	54	54
p	5,533	5,533
t_0	46,0	35
t_1	6,4	0,9
$\frac{v_1}{v}$	2	2.

s durch Titriren gefunden. Versuch I . . . 32,41.
„ „ „ „ „ II . . . 32,41.
Aus der Zusammensetzung des Salzes berechnet 32,73.

6. *Salpetersaures Silberoxyd.* — Die Fällung wurde in der Kälte mit der titrirten Kalilösung bewerkstelligt :

	I.	II.	III.
a	54	54	54
p	4,25	4,25	4,25
t_0	32,4	31,0	30,0
t_1	3,8	3,0	2,8
$\frac{v_1}{v}$	2	2	2.

s durch Titrirung gefunden. Versuch I . . . 31,52.
„ „ „ „ „ II . . . 32,50.
„ „ „ „ „ III . . . 31,00.

Im Mittel . . 31,67.

Aus der Zusammensetzung des Salzes berechnet 31,77.

7. *Salpetersaures Wismuthoxyd.* — Durch Fällen mit Kali konnte kein genaues Resultat erhalten werden. Wir erhielten 32 bis 32,4 statt 33,5 pC. Salpetersäure. Uebereinstimmung trat erst ein, als kohlensaures Natron zur Fällung angewendet und der Niederschlag eine halbe Stunde mit der Flüssigkeit gekocht wurde. Um von dem Wassergehalt des Salzes unabhängig zu sein, wurde der Wismuthoxydgehalt desselben durch Glühen bestimmt und aus demselben der Procentgehalt an Salpetersäure berechnet. Derselbe betrug 33,53 :

	I.	II.	III.
a	54	54	54
p	4,79	4,79	4,79
t_0	40	40	48,0
t_1	5	4,9	9,0
$\frac{v_1}{v}$	2	2	2.

s durch Titriren gefunden. Versuch I . . . 33,82.
„ „ „ „ „ II . . . 34,05.
„ „ „ „ „ III . . . 33,83.

Im Mittel . . 33,90.

Aus der Wismuthoxydbestimmung berechnet . 33,53.

8. *Salpetersaures Ammoniak.* — Um von dem Wassergehalt des Salzes unabhängig zu sein, wurde der Ammoniakgehalt desselben durch Platinchlorid bestimmt und aus dem

Chlorplatinammonium der Procentgehalt an Salpetersäure berechnet. Derselbe betrug 65,85. Das mit der titrirten Kalilösung versetzte und dann bis zur völligen Entfernung des Ammoniaks eingedampfte Salz gab völlig übereinstimmend in drei Versuchen :

a	54,0	54,0	54,0
p	4,0	4,0	4,0
t_0	54,0	58,5	57,5
t_1	5,0	9,5	8,5
$\frac{v_1}{v}$	1	1	1.

s durch Titrirung gefunden . . . . . 66,15.
" " " " . . . . . 66,15.
" " " " . . . . . 66,15.
Aus der Ammoniakbestimmung berechnet . . . 65,85.

9. *Schwefelsaures Kupferoxyd.* — Die Flüssigkeit, welche das Salz enthielt, wurde mit der im Ueberschufs hinzugesetzten titrirten Kalilösung anhaltend gekocht :

	I.	II.	III.
a	40,0	40,0	40,0
p	3,117	3,117	6,234
t_0	32,0	29,5	59,4
t_1	3,5	2,5	8,3
$\frac{v_1}{v}$	2	2	$\frac{1}{4}$.

s durch Titriren gefunden. Versuch I . . . . 32,07.
" " " " " II . . . . 31,45.
" " " " " III . . . . 31,45.
Im Mittel . . . 31,66.
Aus der Zusammensetzung des Salzes berechnet . 32,08.

10. *Schwefelsaures Eisenoxydul.* — Die Fällung geschah ebenfalls mit der Kaliflüssigkeit in der bis zum Kochen erhitzten Lösung :

	I.	II.
a	40,0	40,0
p	1,738	1,738
t_0	20,0	19,5
t_1	3,9	3,4
$\frac{v_1}{v}$	2	2.

s durch Titrirung gefunden. Versuch I . . . . 28,08.
„ „ „ „ „ II . . . . 29,28.
Im Mittel . . . 28,65.
Aus der Zusammensetzung des Salzes berechnet . 28,78.

11. *Schwefelsaures Zinkoxydkali mit Krystallwasser.* — Die Fällung wurde mit der titrirten kohlensauren Natronflüssigkeit in der erhitzten Lösung bewerkstelligt:

	I.	II.
a	40,0	40,0
p	2,218	2,218
t_0	18,0	16,5
t_1	4,0	3,2
$\frac{v_1}{v}$	2	2.

s durch Titriren gefunden. Versuch I . . . 18,04.
„ „ „ „ „ II . . . 18,22.
Im Mittel . . 18,13.
Aus der Zusammensetzung des Salzes berechnet 18,06.

12. *Schwefelsaures Nickeloxydulkali mit Krystallwasser.* — Das Salz wurde wie das vorige kochend gefällt:

	I.	II.
a	40,0	40,0
p	2,188	2,188
t_0	17,0	16,0
t_1	3,5	3,0
$\frac{v_1}{v}$	2	2.

s durch Titriren gefunden. Versuch I . . . . 18,28.
„ „ „ „ „ II . . . . 18,28.
Aus der Zusammensetzung des Salzes berechnet . 18,31.

13. *Kalialaun.* — Das Salz wurde in der Kälte mit der titrirten kohlensauren Natronlösung gefällt:

a	40,0
p	4,745
t_0	47,5
t_1	8,7
$\frac{v_1}{v}$	2.

s durch Titriren gefunden . . . . . 25,37.
Aus der Zusammensetzung des Alauns berechnet . 25,30.

14. *Schwefelsaures Chromoxydkali mit Krystallwasser.* — Die Lösung des Salzes wurde mit Ammoniak gefällt und bis zur völligen Entfernung des Ammoniaküberschusses gekocht. In $^1/_2$ der so erhaltenen abfiltrirten Flüssigkeit wurde das gebildete schwefelsaure Ammoniak durch Kali titrirt :

	I.	II.
a	40,0	40,0
p	4,907	4,907
$2t_0$	36,0	40,0
$2t_1$	6,4	10,6
$\frac{v_1}{v}$	1	1.

s durch Titrirung gefunden. Versuch I . . . 24,13.
„ „ „ „ „ II . . . 23,96.
Im Mittel . . 24,05.
Aus der Zusammensetzung des Salzes berechnet 24,03.

Heidelberg, den 8. October 1860.

Ueber den Anisalkohol und zwei davon sich ableitende sauerstoffhaltige Basen;

von *S. Cannizzaro* *).

Gegen das Ende des Jahres 1854 unterwarf ich, zusammen mit dem verstorbenen Bertagnini**), den Anisylwasserstoff derselben Behandlung, durch welche ich den Benzoylwasserstoff zu Benzylalkohol umgewandelt hatte; wir

*) Compt. rend. L, 1100.
**) Diese Annalen XCVIII, 188.

erhielten auf diese Art den Anisalkohol. Wir haben gezeigt, mit welcher Leichtigkeit dieser Alkohol unter oxydirenden Einflüssen in das entsprechende Aldehyd und die Säure übergeht. Wir haben, indem wir Chlorwasserstoff auf diesen Alkohol einwirken liefsen, den chlorwasserstoffsauren Aether desselben dargestellt. Endlich haben wir hervorgehoben, dafs der Anisalkohol das erste Beispiel einer neuen Klasse von Alkoholen abgiebt, in deren Molecul doppelt so viel Sauerstoff enthalten sei als in den bis dahin untersuchten Alkoholen, und wir haben diese Thatsache auf Rechnung davon geschrieben, dafs das Radical dieser neuen Art von Alkoholen sauerstoffhaltig sei.

Nachdem ich mit den Arbeiten von Berthelot und Wurtz über die mehratomigen Alkohole bekannt geworden war, vermuthete ich, der Anisalkohol möge zu der von Wurtz als Glycole bezeichneten Klasse von Alkoholen gehören. Es wäre dann das Cinnamen (Styrol) das Radical dieses Alkohols, denn es ist

$$\underset{\text{Cinnamen}}{C_8H_8} + 2\,H\Theta = \underset{\text{Anisalkohol}}{C_8H_{10}\Theta_2}$$

Ich legte mir somit folgende Fragen, als durch Versuche zu beantwortende, vor: Kann man, so wie das Aethylen zu Glycol, das Cinnamen zu Anisalkohol umwandeln? und: Verhält sich der Anisalkohol zu Säuren wie ein zweiatomiger Alkohol?

Die Versuche, welche ich zur Beantwortung dieser Fragen unternahm, sind noch nicht beendet; ich hoffe die Resultate derselben bald mittheilen zu können.

Ich will inzwischen die Aufmerksamkeit der Chemiker auf zwei sauerstoffhaltige Basen lenken, welche sich von dem Anisalkohol ableiten und deren Existenz der Ansicht, dafs der Anisalkohol ein einatomiger Alkohol sei, günstig zu sein scheint. In der That nämlich spielt in diesen Basen die

sauerstoffhaltige Atomgruppe C_8H_9O die Rolle eines einatomigen Radicals, wie man sich durch die folgende Vergleichung der Formeln des Anisalkohols, des chlorwasserstoffsauren Aethers derselben und der beiden Basen überzeugen kann:

$$\text{Anisalkohol } C_8H_{10}O_2 = \left.\begin{matrix} C_8H_9O \\ H \end{matrix}\right\}O$$

$$\text{Chlorwasserstoffs. Anisäther } C_8H_9OCl = \begin{matrix} C_8H_9O \\ Cl \end{matrix}$$

$$\text{Primäres Anisamin } C_8H_{11}ON = \left.\begin{matrix} C_8H_9O \\ H_2 \end{matrix}\right\}N$$

$$\text{Secundäres Anisamin } C_{16}H_{19}O_2N = \left.\begin{matrix} (C_8H_9O)_2 \\ H \end{matrix}\right\}N.$$

Doch betrachte ich diese Resultate noch nicht als ganz endgültig zu Gunsten der Ansicht, dafs der Anisalkohol ein einatomiger Alkohol sei, entscheidend. Was nämlich übrig bleibt, wenn man von einem Molecul eines zweiatomigen Alkohols den von dem Molecul H_2O sich ableitenden Rückstand HO abzieht, kann sich anscheinend so verhalten wie ein s. g. einatomiges Radical. Indem ich diese theoretische Discussion bis dahin verschiebe, wo ich über eine gröfsere Zahl durch den Versuch gegebener Daten verfügen kann, will ich für jetzt nur eine kurze Beschreibung der fraglichen beiden sauerstoffhaltigen Basen geben.

Man erhält sie in folgender Weise. Man läfst einen Strom von Chlorwasserstoffgas über reinen Anisalkohol streichen, unter Vermeidung allzustarker Erwärmung des letzteren; man erhält zwei Schichten, als untere eine wässerige Lösung von Chlorwasserstoffsäure und als obere den einfach-chlorwasserstoffsauren Anisäther C_8H_9OCl. Letztere Aetherart mischt man mit concentrirter alkoholischer Ammoniakflüssigkeit und überläfst dann die Mischung in einer verschlossenen Flasche während 24 Stunden sich selbst. Es scheidet sich ein weifser Niederschlag aus, welchen man auf einem Filter sammelt. Diese Ausscheidung besteht aus Chlorammonium

und einer amorphen weifsen Substanz, welche unlöslich in Wasser, wenig löslich in siedendem und noch spärlicher löslich in kaltem Alkohol ist; ich komme auf diese Substanz später zurück.

Man dampft die filtrirte alkoholische Lösung ein; man erhält einen krystallinischen Niederschlag, welcher durch eine ölige Substanz verunreinigt ist. Man wascht diesen Rückstand mit Aether, welcher die ölige Substanz auflöst, und erhält so ein Gemenge der chlorwasserstoffsauren Salze beider Basen.

Um diese beiden Salze von einander zu trennen, benutzt man ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser; das Salz des secundären Anisamins löst sich nämlich viel weniger in kaltem Wasser als das Salz des primären Anisamins. Man löst den krystallinischen Rückstand in siedendem Wasser und läfst erkalten; das chlorwasserstoffsaure Salz des secundären Anisamins krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättern; man danpft die Mutterlauge ein, bis sich aus ihr bei dem Erkalten keine Krystalle mehr ausscheiden; man filtrirt und dampft das Filtrart zur Trockne ein, wo das chlorwasserstoffsaure Salz des primären Anisamins als Rückstand bleibt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren des letzteren Salzes aus siedendem Alkohol erhält man es sehr rein und in Form weifser Nadeln.

Um aus den beiden vorstehend beschriebenen Salzen die Basen zu isoliren, löst man die Salze in der möglichst kleinen Menge kalten Wassers, setzt Ammoniak oder ein anderes Alkali zu, und schüttelt mit Aether. Man läfst die ätherische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zur Trockne verdampfen; man erhält so, je nachdem man das eine oder das andere chlorwasserstoffsaure Salz anwendete, die eine oder die andere Base.

Das primäre Anisamin erhält man immer in kleinen Nadeln krystallisirt; das secundäre Anisamin erhält man zuerst in Form einer ölartigen Substanz, die nach mehrtägigem ruhigem Stehen in weifsen Blättern krystallisirt. Beide Basen wirken sehr kräftig alkalisch; sie sind löslich in Alkohol und in Aether; Wasser löst das primäre Anisamin reichlicher als das secundäre. Das primäre Anisamin schmilzt über 100°, aber zu gleicher Zeit färbt es sich und scheint es eine beginnende Zersetzung zu erleiden. Das secundäre Anisamin schmilzt zwischen 32 und 33° und erstarrt bei derselben Temperatur; wenn es aber einige Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt gewesen war, so bleibt es bei dem Erkalten auch noch bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und erstarrt erst einige Stunden nachher.

Ich habe die Platindoppelsalze dieser künstlich dargestellten Alkaloïde bereitet und analysirt. Mein Verfahren war folgendes.

Ich mischte die siedenden alkoholischen Lösungen von Platinchlorid und dem chlorwasserstoffsauren Salze des primären Anisamins; bei dem Erkalten krystallisirte das Platindoppelsalz in kleinen glänzenden goldgelben Blättern. Dasselbe ist in Wasser und in Alkohol in der Hitze etwas löslich, aber die Löslichkeit nimmt bei Anwesenheit einer sauren Platinchloridlösung zu. Dieses Doppelsalz ergab nach dem Waschen mit Aether und Trocknen im leeren Raum Zahlen, die mit der Formel $C_8H_{11}N\Theta$, HCl, $PtCl_2$ vollkommen übereinstimmen.

Das Platindoppelsalz des secundären Anisamins erhält man durch Mischen einer siedenden wässerigen Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes mit einer heifsen concentrirten Platinchloridlösung. Es scheidet sich dann als ölige schwere Flüssigkeit aus, deren Farbe ins Bräunliche spielt, und welche

allmälig zu einer Masse kleiner gelber Nadeln erstarrt. Diese Krystallisation läfst sich in der Art beschleunigen, dafs man den öligen Niederschlag zusammen mit der überstehenden Flüssigkeit, welche überschüssiges Platinchlorid enthält, gelinde erwärmt. Das krystallisirte Doppelsalz hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{19}NO_2$, HCl, $PtCl_2 + H_2O$; es verliert sein Krystallwasser nicht im leeren Raum, wohl aber bei 100°.

Unter den bis jetzt künstlich dargestellten Alkaloïden scheinen mir die eben beschriebenen sich am meisten den natürlich vorkommenden Alkaloïden zu nähern. Ich werde defshalb die Reihe zu vervollständigen suchen, sobald ich über eine genügende Menge Anisalkohol verfügen kann.

Ueber den Anisalkohol und eine neue der Anissäure homologe Säure;

von *Demselben* *).

Bei der Fortsetzung meiner Untersuchungen über den Anisalkohol habe ich die der Anissäure unmittelbar höher homologe Säure erhalten, und zwar durch dieselbe Reihenfolge von Operationen, durch welche man, von irgend einem einatomigen Alkohol ausgehend, zu der dem nächst höheren homologen Alkohol entsprechenden Säure kommt.

Die eine der beiden folgenden Reihen giebt die successiven Umwandlungen, durch welche der Benzylalkohol zu Toluylsäure wird, und die andere Reihe giebt die ganz analogen Umwandlungen an, welchen ich den Anisalkohol unterwarf:

*) Compt. rend. LI, 606.

Benzylalkohol	$\overline{C}_7H_7$, $H\overline{O}$	=	$\overline{C}_7H_8\overline{O}$
Chlorwasserstoffs. Benzyläther	$\overline{C}_7H_7$, Cl	=	$\overline{C}_7H_7Cl$
Cyanwasserstoffs. Benzyläther	$\overline{C}_7H_7$, $\overline{C}N$	=	$\overline{C}_8H_7N$
Toluylsäure	$\overline{C}_7H_7$, $\overline{C}\overline{O}H\overline{O}$	=	$\overline{C}_8H_8\overline{O}_2$;
Anisalkohol	$\overline{C}_8H_9\overline{O}$, $H\overline{O}$	=	$\overline{C}_8H_{10}\overline{O}_2$
Chlorwasserstoffs. Anisäther	$\overline{C}_8H_9\overline{O}$, Cl	=	$\overline{C}_8H_9\overline{O}Cl$
Cyanwasserstoffs. Anisäther	$\overline{C}_8H_9\overline{O}$, $\overline{C}N$	=	$\overline{C}_9H_9\overline{O}N$
Der Anissäure homologe Säure	$\overline{C}_8H_9\overline{O}$, $\overline{C}\overline{O}H\overline{O}$	=	$\overline{C}_9H_{10}\overline{O}_3$.

Vergleicht man diese beiden Reihen von Formeln, so ergiebt sich, dafs die sauerstoffhaltige Atomgruppe $\overline{C}_8H_9\overline{O}$ sich ganz wie ein einatomiges Radical verhält, gerade so wie diefs auch bezüglich der beiden in meiner vorhergehenden Mittheilung beschriebenen organischen Basen der Fall war.

Es läfst sich jetzt schon behaupten, dafs der dem Anisol homologe Körper (das phenylsaure Aethyl) die Wasserstoffverbindung desselben Radicals $\overline{C}_8H_9\overline{O}$ ist. Es geht nämlich aus Cahours' bemerkenswerthen Untersuchungen hervor :

1) dafs das Anisol sich in derselben Weise von der Anissäure ableitet, wie das Aceten (der Methylwasserstoff) von der Essigsäure;

2) dafs das Anisol nicht blofs nach seiner Entstehungsweise, sondern auch nach seinem chemischen Verhalten dem Aceten und ähnlichen Wasserstoffverbindungen analog ist; so wird in derselben Weise, wie das einfach-nitrirte Toluol sich zu der primären Base, die das Radical des Benzylalkohols in sich enthält, umwandelt, das einfach-nitrirte Anisol zu einer Base, welche die primäre unter den Basen sein mufs, die das Radical des dem Anisalkohol nächst niedriger homologen Alkohols in sich enthalten;

3) dafs der dem Anisol homologe Körper sich ähnlich verhält; die von Cahours durch Reduction des zweifach-nitrirten phenylsauren Aethyls erhaltene Base mufs als einfach-nitrirtes primäres Anisamin betrachtet werden.

Um diese Beweisführung zu vervollständigen, ist darzuthun, dafs das einfach-gechlorte phenylsaure Aethyl identisch ist mit der Chlorverbindung des Radicals C_8H_9O, d. h. mit dem einfach-chlorwasserstoffsauren Anisäther, und dafs das einfach-gechlorte Anisol identisch ist mit dem einfach-chlorwasserstoffsauren Aether des dem Anisalkohol nächst niedriger homologen Alkohols.

Ich bin mit den in dieser Richtung unternommenen Versuchen noch beschäftigt, und ich hoffe darthun zu können, dafs man von den Homologen des Phenols ausgehend einerseits die der Anissäure homologen Säuren und andererseits die entsprechenden Alkohole erhalten kann, gerade so wie ich von dem Toluol ausgehend einerseits die Toluylsäure und andererseits den Benzylalkohol erhalten habe.

In dem Falle, dafs die meinen jetzt im Gange befindlichen Versuchen zu Grunde liegenden Ansichten sich bestätigen, reducirt sich das ganze Problem über die Constitution der der Anissäure homologen Säuren und der entsprechenden Alkohole auf die Erforschung der Constitution des Phenols, welches der Ausgangspunkt für diese Reihen von Alkoholen ist.

Aus dem hier Dargelegten läfst sich schon entnehmen, dafs, wenn ein dem Benzylalkohol homologer niedrigerer Alkohol existirt, er mit dem Phenol isomer aber nicht identisch ist. Was ich eben gesagt habe, scheint der von Kolbe in einer seiner Abhandlungen ausgesprochenen Ansicht günstig zu sein, dafs der Anisalkohol nicht den Glycolen analog wäre. Doch betrachte ich diese Frage noch nicht als ganz entschieden.

Indem ich die Discussion dieser Frage bis dahin verschiebe, wo mir eine gröfsere Zahl von experimentalen Daten vorliegt, begnüge ich mich für jetzt, eine kurze Beschreibung der Säure zu geben, die der Anissäure homolog ist.

Man erhitzt eine alkoholische Lösung von chlorwasserstoffsaurem Anisäther C_8H_9OCl und Cyankalium, bis sich kein Chlorkalium mehr ausscheidet. Man filtrirt dann die Flüssigkeit und verjagt aus dem Filtrat den gröfsten Theil des Alkohols durch Destillation; dem Rückstand setzt man Wasser zu und schüttelt mit Aether, welcher die ganze Menge des cyanwasserstoffsauren Anisäthers aufnimmt. Man gieſst die ätherische Lösung ab, läſst den Aether verdampfen, und erhält als Rückstand ein braunes Oel, welches sicherlich unreiner cyanwasserstoffsaurer Anisäther ist. Ich habe mich nicht dabei aufgehalten, diesen Aether zu reinigen. Ich habe ihn, so wie ich ihn erhielt, längere Zeit mit concentrirter Aetzkalilösung sieden lassen; der oben aufschwimmende cyanwasserstoffsaure Anisäther wird allmälig unter Ammoniakentwickelung zersetzt und verschwindet zuletzt vollständig. Wenn man dann das Alkali mittelst überschüssig zugesetzter Salzsäure sättigt, scheidet sich die neue Säure ölig aus. Schüttelt man die Flüssigkeit mit Aether und dampft die ätherische Lösung ein, so erhält man die neue Säure in Form eines gelblichen Oels, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Um sie farblos zu erhalten, löst man sie in kaltem wässerigem kohlensaurem Natron, filtrirt die Lösung, scheidet die Säure wieder aus und krystallisirt sie noch aus Wasser um.

Die so erhaltene der Anissäure homologe Säure krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättern. Sie schmilzt zwischen 85 und 86°. Sie ist leicht löslich in Alkohol und in Aether, auch in siedendem Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Das Natronsalz dieser Säure löst sich leicht in Wasser. Durch Fällen der Lösung dieses Salzes mit salpetersaurem Silber erhält man das Silbersalz, welches in kaltem Wasser sehr wenig löslich, in siedendem Wasser etwas löslicher ist,

und dessen Zusammensetzung sich der Formel $C_9H_9AgO_3$ ganz entsprechend ergab.

Bestimmung der zur Verbrennung organischer Stoffe nöthigen Sauerstoffmenge;

von *August Stromeyer.*

Der Sauerstoffgehalt einer organischen Substanz läfst sich nach v. Baumhauer *) direct bestimmen, indem man die Elementaranalyse mit Kupferoxyd in einer an beiden Enden offenen Röhre vornimmt, welche mit graduirten Cylindern in Verbindung stehen. Der eine derselben enthält Sauerstoffgas, welches nach Beendigung der Verbrennung hindurchgeleitet wird, um das entstandene metallische Kupfer wieder zu oxydiren. Der Verbrauch an Sauerstoff, welcher an beiden Cylindern gemessen wird, abgezogen von dem Sauerstoffgehalt der aufgefangenen Kohlensäure und des Wassers, giebt den der organischen Substanz. Versuche mit Kleesäure und kleesaurem Bleioxyd gaben auf diese Weise sehr genaue Resultate.

Schon Prout **) hat den Vorschlag gemacht, man solle, um den vom Kupferoxyd abgegebenen Sauerstoff zu bestimmen, den Rückstand in der Röhre mit verdünnter Schwefelsäure behandeln, welche eine der Menge des Sauerstoffs

*) Diese Annalen XC, 230.

**) Berzelius, Lehrbuch der Chemie, Bd. III, Abtheilung 1, S. 167 (1827).

entsprechende Quantität metallischen Kupfers ungelöst zurückläfst.

Ich habe, diesen Vorschlag verfolgend, das Kupfer nach einem von Fleitmann *) angegebenen Verfahren durch Auflösen des Rückstandes der Verbrennung in Salzsäure und Eisenchlorid und Titrirung des entstandenen Eisenchlorürs mit Chamäleon bestimmt :

$$Cu + Fe^2Cl^3 = CuCl + 2\,FeCl.$$

Es war zu diesem Zwecke erforderlich, dafs das anzuwendende Kupferoxyd kein Oxydul enthalte, welches bei der Darstellung durch Ausglühen des salpetersauren Oxyds in Tiegeln fast unvermeidlich sich durch die Ofengase bildet. Ich habe es mir defshalb aus kohlensaurem Kupferoxyd ($2\,CuO, CO^2 + HO$) durch mäfsiges Erhitzen in einem Glaskolben dargestellt. Letzteres war durch kochende Fällung von Kupfervitriol mit etwas mehr als seinem Aequivalent kohlensauren Natrons bereitet. Man kann dazu ohne Nachtheil einen kupfernen Kessel anwenden, mufs nur die Lösungen der Salze vorher filtriren, da sie oft Holzspänchen enthalten, so wie Beimengung von Papierfasern sorgfältig verhüten. Dann ist das daraus erhaltene Kupferoxyd aber auch ganz frei von Oxydul, löst sich vollständig in verdünnter Schwefelsäure, und die Lösung in Salzsäure gieb mit keinem der von Schiff **) angegebenen Reagentien z. B. molybdänsaurem Ammoniak, eine Anzeige darauf.

Das kohlensaure Kupferoxyd selbst zur Verbrennung anzuwenden, ist nicht zu empfehlen, da wegen der starken Gasentwickelung leicht ein Herausschleudern aus der Röhre stattfindet. Auch ist es noch voluminöser wie das daraus erhaltene Oxyd, und dieses ist schon so leicht, dafs es einen

*) Diese Annalen XCVI, 215.

**) Daselbst CXII, 372.

dreimal gröfseren Raum einnimmt, wie das durch Glühen des salpetersauren Salzes erhaltene. Es verbrennt organische Substanzen mit grofser Leichtigkeit, aber die Kohlensäure entwickelt sich zu rasch zur vollständigen Absorption im Kaliapparat, wefshalb auch Liebig*) seinen Gebrauch zur Elementaranalyse widerräth. Aber zur Bestimmung der zur Verbrennung nöthigen Sauerstoffmenge eignet es sich gerade ganz vorzüglich, wenn man dabei auf die Auffangung des Wassers und der Kohlensäure verzichtet. Da es so ausnehmend reducibel ist, gebraucht man viel weniger davon, als sonst bei einer Elementaranalyse angewendet wird. Organische Stoffe, welche so viel oder mehr Sauerstoff enthalten, um mit dem Wasserstoff Wasser zu bilden, erfordern zu der Mengung etwa dreimal so viel desselben, wie der Berechnung nach nothwendig sein sollte, und die, welche überschüssigen Wasserstoff enthalten, viermal so viel. Ich habe dann der Sicherheit wegen allerdings noch eben so viel davor gegeben; indefs erstreckt sich das reducirte Kupfer, aufser bei flüchtigen Substanzen, wenig über das Gemenge hinaus.

Dem Kupferoxyde menge ich die Hälfte seines Gewichts von trockenem kohlensaurem Natron zu. Dieses Gemenge sintert beim Glühen und verbrennt dadurch die letzten Antheile der Kohle. Selbst schwer verbrennliche Substanzen, wie Steinkohle, werden dadurch ganz vollständig verbrannt, so dafs beim Auflösen in Eisenchlorid keine Kohle zurückbleibt.

Der Schwefel in organischen Stoffen verbrennt damit vollständig zu schwefelsaurem Natron. — Das Chlor bildet Chlornatrium, wobei nicht zu vergessen ist, dafs dadurch der Sauerstoff des Natrons ausgetrieben und zur Bildung

*) Handwörterbuch der Chemie, Bd. I, 374.

von Kohlensäure und Wasser verwendet wird. Das Chlor ist also hierbei wie Sauerstoff zu rechnen.

Auf die Anwendbarkeit dieses Verfahrens zu Stickstoff enthaltenden organischen Körpern hatte ich Anfangs Verzicht geleistet, da der Gebrauch von vorgelegtem metallischem Kupfer, um das hierbei entstehende Stickstoffoxyd zu desoxydiren, hier natürlich ausgeschlossen war. Es scheint indefs, als müsse das kohlensaure Natron die Entstehung desselben verhindern, denn ich erhielt bei den Versuchen mit mehreren Stickstoffkörpern sehr nahe den berechneten Sauerstoffverbrauch *).

Nur die Nitroverbindungen und die salpetersauren organischen Basen, von welchen ich freilich blofs den salpetersauren Harnstoff versucht habe, ergaben einen bedeutend zu grofsen Verbrauch, so dafs hier Stickstoffoxyd oder Oxydul entwichen sein mufs.

Das aus kohlensaurem Kupferoxyd bereitete Oxyd läfst sich mit der organischen Substanz und dem kohlensauren Natron nicht gut in einem Mörser verreiben, weil es zu stark an demselben haftet; es reicht indessen hin, sie in einem glatten Schälchen mit einem kleinen Löffel gut zu vermengen. Man füllt sie dann mittelst eines Trichterchens in eine Glasröhre und giebt noch eben so viel Kupferoxyd davor. Das letztere habe ich gut gefunden wie Schiefspulver zu körnen. Es wird mit $^1/_{10}$ kohlensaurem Natron und Wasser zu einer passenden Consistenz angemacht und durch ein Blechsieb mit Löchern von einer Linie Durchmesser gerieben, dann getrocknet und der feine Staub davon abgesiebt.

---

*) Es möchte danach zu empfehlen sein, bei der directen Bestimmung des Stickstoffs als Gas dem Kupferoxyde kohlensaures Natron zuzusetzen.

Die Glasröhre verbindet man mittelst eines Korkes oder bei kleinem Durchmesser durch eine Caoutchoucröhre mit einem fein ausgezogenen Glasröhrchen. — Durch Aufklopfen auf einen Tisch stellt man einen Canal über dem Gemenge her. Sie wird dann in dem zur Elementaranalyse dienenden Ofen, von vorn nach hinten fortschreitend, in kleinen Stücken zum Glühen erhitzt.

Man lege sie dazu in eine aus Eisenblech gebogene, mit Pulver von Holzkohle oder besser Coaks gefüllte Rinne, wodurch man vor dem Zerspringen und Zusammenschmelzen besser gesichert ist. Nachdem die ganze Röhre glüht, schmilzt man die Oeffnung des Glasröhrchens mit dem Löthrohre zu und läfst erkalten. Um letzteres zu beschleunigen, kann man die Kohlen wegräumen und die Rinne mit der Röhre aus dem Ofen ziehen.

Hat man gute Glasröhren und ist die Hitze nicht zu stark gewesen, so kann man den Inhalt fast ganz in eine Digerirflasche ausschütten und das wenige anhängende in der Röhre selbst auflösen. Ist sie aber zusammengefallen oder von engem Durchmesser, so ist es am bequemsten, sie über einem Bogen Glanzpapier in Stücke zu zerbrechen, welche sich in die Flasche bringen lassen. Es läfst sich diefs ohne Verlust ausführen, wenn man die Röhre Stellenweise über einer kleinen Spirituslampe erhitzt und dann mit einem nassen Haarpinsel einen Strich herummacht. Sie erhält dann Sprünge an dieser Stelle und läfst sich nun ohne Gewalt zerbrechen, so dafs nichts umherspringt.

Ich habe auch die ganze Röhre, nachdem ich die Spitze abgebrochen hatte, in eine weitere Glasröhre gesteckt und darin mit dem Auflösungsmittel erhitzt; indefs ist das Kochen schwierig darin, und das Zerbrechen gelingt recht gut.

Zu meinen ersten Versuchen habe ich nach Fleitmann's Vorschrift Eisenchlorid und Salzsäure angewendet, nachher

aber dieselben gegen schwefelsaures Eisenoxyd (Fe^2O^3,3SO^3) und verdünnte Schwefelsäure vertauscht, weil das hier entstehende schwefelsaure Eisenoxydul viel weniger empfindlich gegen den Sauerstoff der Luft, wie das Eisenchlorür ist. Bei dem letzteren mufste man sich mit der Titrirung beeilen, während eine mit schwefelsaurem Eisenoxyd erhaltene Lösung, welche verdünnt in einer offenen Flasche gestanden hatte, sich noch am anderen Tage ganz unverändert zeigte. — Auch war es nicht erforderlich, das Wasser zur Verdünnung vorher durch Kochen von Luft zu befreien.

Man könnte die Eisenlösung ganz entbehren und den Inhalt der Röhre blofs in Salzsäure lösen, da genug Kupferoxyd noch vorhanden ist, um alles metallische Kupfer in Chlorür zu verwandeln. Durch Zusatz von Kochsalz kann man letzteres bei der nöthigen Verdünnung aufgelöst erhalten. Allein diefs ist durchaus nicht zu empfehlen, weil die Kupferchlorürlösung gar zu schnell sich an der Luft oxydirt.

Ich habe eine Auflösung mit etwa 8 pC. Eisenoxyd von passender Concentration gefunden. Da man aus der Elementaranalyse schon die zur Verbrennung nöthige Sauerstoffmenge kennt, welche diese directe Bestimmung nur controliren soll, so kann man die zur Oxydation des entstandenen Kupfers nöthige Menge von Eisenoxyd berechnen. 1 Atom Fe^2O^3 (80) giebt 1 Atom O (8) an 1 Atom Cu ab. Man bedürfte also zehnmal so viel Fe^2O^3, wie das Kupferoxyd an Sauerstoff abgegeben hat. Dabei würde jedoch die Auflösung des Kupfers zu träge vor sich gehen. Man verdoppelt defshalb die gefundene Menge, wobei die Lösung rasch von Statten geht. Der Eisenoxydlösung, welche natürlich ganz frei von Oxydul, so wie von Salpetersäure sein mufs, setzt man etwas mehr destillirte, oder wenigstens von Stoffen, welche das Chamäleon reduciren, freie Schwefelsäure zu, wie

das angewandte Kupferoxyd und kohlensaure Natron erfordern. Die Digerirflasche verschliefst man mit Mohr's*) Caoutchoucventil und erhitzt sie auf einem kleinen Sandbade über der Spirituslampe, bis alles Kupfer gelöst ist, wozu man eine Zeit lang kochen lassen mufs. Wenn die Hitze bei der Verbrennung nicht zu stark gewesen ist, nimmt dieses Lösungsmittel Alles auf, so dafs die Stücke der Glasröhre ganz entfärbt werden. Bei zu starker Hitze bilden sich aber rothe Flecke am Glase, vermuthlich ein Kupferoxydulsilicat, welche der Einwirkung desselben widerstehen. Diese lösen sich nun in Eisenchlorid und Salzsäure. Nach dem Erkalten gieſst man daher die schwefelsaure Lösung in eine Mafsflasche, spült mit Wasser nach, sucht die etwa roth gefärbten Stellen der Röhre aus und kocht sie in einer kleineren Flasche mit Salzsäure und Eisenchlorid. Die erhaltene, stets nur sehr wenig betragende Lösung vereinigt man mit der schwefelsauren, bringt durch Wasserzusatz auf ein bestimmtes Volumen, schüttelt sorgfältig durch und titrirt nun davon abgemessene Antheile, z. B. $^1/_4$ der Lösung, mit Chamäleon. — Die verdünnte Lösung mufs die Farbe des Kupfervitriols haben; ist sie gelbgrün, so fehlt es an Schwefelsäure, wovon man dann noch etwas zusetzt.

Eine Auflösung von Kupferoxyd, wenn auch ganz frei von Oxydul, erfordert mehr Chamäleon zur Röthung, wie ein gleiches Volumen Wasser, weil die blaue Farbe der Lösung erst durch die rothe des Chamäleons aufgehoben wird, so dafs sie fast ganz wasserhell erscheint. — Auch das schwefelsaure Eisenoxyd vermehrt etwas den Verbrauch an Chamäleon. Um den daraus entstehenden Fehler zu verbessern, löst man von dem zur Verbrennung benutzten Kupferoxyd — reinem und gekörntem — so viel, wie in dem

*) Lehrbuch der Titrirmethode Bd. I, 144.

zur Titrirung benutzten Antheile der Lösung enthalten ist, in verdünnter Schwefelsäure auf, setzt auch den darauf kommenden Antheil schwefelsaures Eisenoxyd zu, verdünnt eben so stark wie vorher, und setzt nun von demselben, aber hierzu zweckmäfsig zehnfach verdünnten, Chamäleon bis zur Entfärbung und Röthung zu. Die verbrauchte Menge Chamäleon wird dann von der vorhin erhaltenen abgezogen.

Bei der Titrirung verdünne man so stark, dafs auf 100 CC. nur etwa 0,3 Grm. Kupferoxyd kommen, weil bei mehr die Flüssigkeit durch das Chamäleon nicht ganz entfärbt wird und defshalb die Röthung nicht so deutlich wahrzunehmen ist. Die letztere verschwindet bald wieder, aber die Farblosigkeit bleibt eine Zeit lang, so dafs man über den Punkt der vollendeten Oxydation nicht unsicher sein kann.

0,103 Grm. Rohrzucker wurden mit 1,5 Kupferoxyd und 0,75 kohlensaurem Natron gemengt und noch 1,5 CuO vorgelegt. Nach dem Glühen wurden sie in 30 CC. einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd zu 8 pC. Fe^2O^3 und 5 CC. destillirtem Vitriolöl gelöst und zu 250 CC. verdünnt. Davon wurden je 50 CC. zu 200 CC. verdünnt. Sie erforderten bei dreimaliger Wiederholung jedesmal genau 24,4 CC. Chamäleon. Es wurden nun 0,6 des angewandten Kupferoxyds in verdünnter Schwefelsäure gelöst, 6 CC. der Eisenoxydlösung zugesetzt und ebenfalls zu 200 CC. verdünnt. Sie erforderten 0,5 CC. des Chamäleons zur deutlichen Röthung. Diese müssen von 24,4 abgezogen werden, bleiben also 23,9 oder fürs Ganze 119,5. — 22,5 des Chamäleons entsprechen 0,151 Eisen in verdünnter Schwefelsäure gelöst, also 119,5 = 0,80197 Eisen oder 0,114567 Sauerstoff. Danach würde 1 Atom Rohrzucker ($C_{12}H_{11}O_{11}$), Atomgewicht = 171, zur Verbrennung 190,2 Sauerstoff verbraucht haben, während die Theorie 192 (24 Atome O) verlangt.

Die Titrirungen gleicher Antheile stimmten fast immer genau auf 0,1 CC. überein; angenommen indefs, die Unsicherheit betrüge 0,1 oder hier 0,5 fürs Ganze, so wären das 0,00335 Fe oder 0,000478 O, was für 1 Atom Zucker (171) 0,79 O oder etwa $^1/_{10}$ Atom ausmacht. Leider geben nun fast alle meine Versuche, wie dieser, weniger Sauerstoffverbrauch wie die Theorie erfordert. Vielleicht ist die atmosphärische Luft in der Röhre die Hauptursache dieses Verlustes. Bei diesem Versuche hatte die angewendete Glasröhre einen Inhalt von 10 CC. Berechnet man den Raum, welchen Kupferoxyd und kohlensaures Natron einnahmen, nach ihrem spec. Gewichte und reducirt für Thermometer- und Barometerstand auf 0 und 760^{mm}, so vermindern die 10 CC. sich auf 8,75. Davon 20,9 pC. O = 1,8 CC. Da aber die Erwärmung allmälig ist, werden bis 100°, wo die organische Substanz noch unverändert ist, diese auf 1,3 CC. abnehmen. Das sind immer noch 1,8 Milligrm. Sauerstoff, und bei obigem Versuch mit Zucker beträgt der Verlust nur circa 1 Milligrm. Ich habe versucht, die atmosphärische Luft dadurch auszutreiben, dafs ich doppelt-kohlensaures Natron ans Ende der Röhre brachte und zuerst erhitzte. Es gewährte diefs einigen aber nur geringen Nutzen. Hätte ich eine Luftpumpe zur Disposition gehabt, so würde ich Liebig's*) Apparat der Stickstoffbestimmung dazu versucht haben, bei welchem die Röhre mittelst eines dreischenkeligen Stückes mit einer 30 Zoll langen unter Quecksilber tauchenden Gasentbindungsröhre und mit der Luftpumpe verbunden wird. Durch Auspumpen und abwechselndes Füllen mit Kohlensäure, welche aus am Ende der Röhre angebrachtem kohlensaurem Kupferoxyd durch Erhitzen entwickelt wird, kann die Röhre gänzlich von atmosphärischer Luft befreit werden. Vielleicht

*) Handwörterbuch der Chemie Bd. I, 886.

gelingt es damit, sich dem theoretischen Verbrauch mehr zu nähern, als es mir möglich war. Bis jetzt ist der Verlust, wiewohl an sich nicht grofs, doch noch zu hoch, um daraus den procentischen Sauerstoffgehalt der organischen Substanz nach v. Baumhauer zu berechnen, indem man den Verbrauch vom Sauerstoffgehalt der Kohlensäure und des Wassers, welche die Elementaranalyse geliefert hat, abzieht. Die Zahlen fallen zu hoch aus und können die Bestimmung aus dem Verlust nicht corrigiren. In der That ist dazu eine *sehr* genaue Bestimmung des Sauerstoffverbrauchs nothwendig, denn da man bei der Analyse nur wenig Kohlensäure verliert und vom Wasser gewöhnlich etwas zu viel erhält, mufs ein minus im Verbrauch den Sauerstoffgehalt der organischen Substanz zu hoch ausfallen machen. Selbst v. Baumhauer's sehr genauer Versuch mit Kleesäure giebt denselben ein wenig zu hoch und die Analyse einen kleinen Ueberschufs.

Da jedoch der Verlust bei meinen Versuchen sich meistens nur auf $^1/_4$ Atom und weniger Sauerstoff berechnet, möchte ich doch glauben, dafs diese Probe eine nützliche Controle der durch Elementaranalyse und Atomgewichtsbestimmung gefundenen Resultate abgeben könne.

Da sie sehr leicht und schnell auszuführen ist, möchte man sich ihrer auch in vielen Fällen zur Bestimmung schon bekannter Körper bedienen können, bei welchen man jetzt wegen Mangel entscheidender Reactionen zur Elementaranalyse genöthigt ist.

Auch wird sie zur Bestimmung des Wärmeffectes der Brennmaterialien anwendbar sein anstatt Berthier's Probe mit Bleioxyd, bei welcher nach dessen eigenen Versuchen *) ein Entweichen brenzlicher Producte nicht zu vermeiden ist.

---

*) Berthier, Traité des essais I, 378, z. B. Versuche mit Kleesäure, Weinsäure, Gummi u. s. w.

Nachdem neuere Untersuchungen die Unrichtigkeit von Welter's Gesetz erwiesen haben, und da ein gleiches Gewicht Sauerstoff, wenn es sich mit Wasserstoff zu Wasser verbindet, doppelt so viel Wärme entwickelt, wie mit Kohle zu Kohlensäure, kann freilich nur die Elementaranalyse genaue Zahlen liefern. Berthier's Probe wird indessen noch häufig angewendet, und die mit Kupferoxyd, welche nicht mehr Zeit und Kosten erfordert, würde doch genauere Resultate liefern. Ich habe bei einer Steinkohle, deren Zusammensetzung ich durch die Elementaranalyse bestimmt hatte, den danach berechneten Sauerstoffverbrauch sehr nahe durch diese Probe erhalten.

Die von mir mit einigen organischen Stoffen erhaltenen Resultate sind nun folgende :

Rohrzucker $C^{12}H^{11}O^{11}$. Atom 171 erfordert 24 At. O.

0,103 Grm. in dem oben angeführten Versuch gaben 190,2 O statt 192.

0,202 Grm. mit 3 Grm. CuO und 1,5 NaO, CO^2 gemengt und noch 3,0 gekörntes CuO vorgelegt. — In 50 CC. Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd à 8 pC. Fe^2O^3 und 8 CC. destillirtem Vitriolöl gelöst und zu 1 Liter verdünnt. 250 CC. davon zu 500 verdünnt erforderten in zwei Versuchen 48,6 eines Chamäleons, von welchem 17,3 CC. = 1 Grm. schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniak oder 0,020408 Sauerstoff waren. Es wurden nun 0,75 CuO und 0,75 gekörntes CuO in verdünnter Schwefelsäure gelöst, 12,5 CC. der Eisenoxydlösung zugesetzt und gleichfalls zu 500 CC. verdünnt. Sie erforderten 0,9 CC. Chamäleon zur Röthung, welche also von 48,6 abzuziehen sind = 47,7. Diese mit 4 multiplicirt geben 190,8 fürs Ganze = 0,225071 O. Das macht für 1 Atom Rohrzucker 190,5 O statt 192 (24 At.), also fast dasselbe Resultat, wie vorher.

Es ist nun wohl überflüssig, bei den anderen Versuchen wieder das jedesmalige Detail der Titrirungen anzuführen. Ich will nur die angewendeten Mengen der organischen Substanz und des damit gemengten Kupferoxydes angeben und für alle bemerken, dafs dem letzteren stets die Hälfte seines

Gewichts von kohlensaurem Natron beigemengt war, dann aber noch eben so viel Kupferoxyd, entweder allein oder mit $^1/_{10}$ kohlensaurem Natron gekörnt, vorgelegt wurde.

Wo Eisenchlorid und Salzsäure angewendet wurden, habe ich es angemerkt, sonst ist schwefelsaures Eisenoxyd gebraucht.

Den Titer des Chamäleons habe ich mit Eisen in verdünnter Schwefelsäure gelöst oder mit dem schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniak genommen. Letzteres, worüber ich auf Mohr's Lehrbuch der Titrirmethode *) verweise, ist bequemer, es mufs aber richtig getrocknet sein. Etwas gröfsere Krystallbrocken schliefsen leicht noch Mutterlauge ein. Es mufs nahezu dasselbe Resultat geben, wie die darin enthaltene Menge Eisen ($^1/_7$) giebt. — Den Titer des Chamäleons habe ich täglich genommen, er verändert sich übrigens sehr langsam.

Milchzucker $C^{24}H^{22}O^{22} + 2$ aq. Atom 360 erfordert 48 At. O.
0,113 Grm. mit 1,5 CuO gaben 0,12013 O. 1 At. also 382,7 statt 384.

Kleesäure $C^2H^2O^6$. Atom 63 erfordert 1 At. O.
0,63 Grm. mit 1,5 CuO gaben 0,0797 O statt 0,08.

Weinstein $C^8H^5KO^{12}$. Atom 188,2 erfordert 10 At. O.
0,202 Grm. mit 1,5 CuO gaben 0,084797 O. 1 Atom also 78,92 statt 80.

Bleizucker $C^4H^3PbO^4 + 3$ aq. Atom 190 erfordert 8 At. O.
0,303 Grm. mit 1,5 CuO, mit Fe^2Cl^3 gaben 0,100218 O. 1 Atom also 62,84 statt 64.

Bernsteinsäure $C^8H^6O^8$. Atom 118 erfordert 14 At. O.
0,117 Grm. mit 1,5 CuO gaben 0,10929 O. 1 Atom also 110,2 statt 112.

Zu diesen Versuchen reichten Glasröhren von 10 bis 12 Zoll Länge und 2 Linien innerem Durchmesser hin.

Camphor $C^{20}H^{16}O^2$. Atom 152 erfordert 54 At. O.
0,102 Grm. wurden als kleine Körner mit 6 Grm. CuO in der Glasröhre (sie war 2 Fufs lang, 2 Linien im Durchmesser) mit einem Drahte gemengt und noch 8,0 gekörntes CuO vorgelegt. Gefunden 0,28991 O. 1 Atom also 432 (gerade 54 At.).

---

*) Bd. I, Seite 149.

Benzoësäure $C^{14}H^6O^4$. Atom 122 erfordert 30 At. O.

0,101 Grm. mit 3 CuO gaben 0,19638 O. 1 At. also 237,2 statt 240.

Zimmtsäure $C^{18}H^8O^4$. Atom 148 erfordert 40 At. O.

0,101 Grm. mit 4,5 CuO gaben 0,21714 O. 1 At. also 318,18 statt 320.

Harnsäure $C^{10}N^4H^4O^6$. Atom 168 erfordert 18 At. O.

0,1015 Grm. mit 1,5 CuO gaben 0,086014 O. 1 Atom also 142,35 statt 144.

Salmiak NH^4Cl. Atom 53,4 erfordert 3 At. O.

0,305 Grm. in Stücken ans Ende der Röhre, davor 3,0 CuO und 1,5 NaO, CO^2. Das CuO war auf etwa $^2/_3$ der Länge reducirt. Mit Fe^2Cl^3 gab es 0,13494 O. 1 Atom also 23,62 O statt 24.

Kaliumeisencyanür $C^6N^3FeK^2$ + 3 aq. Atom 211,4. 2 Atome erfordern 31 At. O.

0,1 Grm. mit 1,5 CuO — 0,05839 O. 2 At. also 246,8 statt 248.

Kaliumeisencyanid $C^{12}N^6Fe^2K^3$. Atom 329,6 erfordert 30 At. O.

0,1015 Grm. mit 1,5 CuO gaben 0,074 O. 1 At. also 240,3 statt 240.

Die Richtigkeit der beim Kaliumeisencyanür und Cyanid gemachten Annahme, dafs das Kupferoxyd das Eisen zu Eisenoxyd (Fe^2O^3) oxydire, ist freilich nicht erwiesen, aber doch für diese Untersuchungsmethode gültig, da hier aus 2 Fe, mögen sie sich zu Fe^2O^3 oder zu 2 FeO oxydiren oder ganz unverändert bleiben, beim Auflösen in (Fe^2O^3, $3SO^3$) stets 6 At. FeO, SO^3 hervorgehen, welche 3 At. O vom Chamäleon aufnehmen.

1) $2Fe + 3CuO = Fe^2O^3 + 3Cu$. Diese gelöst in : $3SO^3$ und $2(Fe^2O^3, 3SO^3) = 3(CuO, SO^3) + 6(FeO, SO^3)$.
2) $2Fe + 2CuO = 2FeO + 2Cu$. Diese in : $2SO^3$ und $2(Fe^2O^3, 3SO^3) = 2(CuO, SO^3) + 6(FeO, SO^3)$.
3) $2Fe + 2(Fe^2O^3, 3SO^3) = 6(FeO, SO^3)$.

Schwefelcyankalium C^2NKS^2. Atom 97,2 erfordert 11 At. O.

0,1015 Grm. mit 2 CuO — 0,09107 O. 1 At. also 87,2 statt 88.

Da der Schwefel hier vollkommen zu Schwefelsäure (SO^3) verbrannte, so konnte dieses Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Polythionsäuren dienen. Ich habe den Versuch gemacht mit dem :

Unterschwefligsaurem Natron NaO, S^2O^2 + 5 aq. Atom 124,2 erfordert 4 At. O.

0,301 Grm. mit 1,5 CuO, 0,75 NaO, CO^2, davor 2,5 gekörntes CuO. Gefunden 0,075495 O. 1 Atom also 31,2 O statt 32.

Die Schwefelbestimmung würde 2 At. SO^3 oder S^2O^6 liefern, wovon die zur Oxydation nöthig gefundenen 4 O abgezogen S^2O^2 lassen.

Salpetersaurer Harnstoff $C^2H^5N^3O^3$ oder $C^2H^4N^2O^2$, HO, NO^5. Atom 123 erfordert 1 At. O.

1,235 Grm. mit 1,5 CuO verbrannte ruhig; 0,0927 O. 1 Atom also 9,23 statt 8.

Da der salpetersaure Harnstoff noch etwas gelblich war, wurde er nochmals sorgfältig gereinigt. Er war nun ganz weifs, gab aber kein besseres Resultat.

1,233 Grm. mit 1,5 CuO gaben 0,0928 O. 1 At. also 9,25 statt 8.

Bei der trockenen Destillation giebt er nach Pelouze*) Kohlensäure, Ammoniak, Wasser und Stickstoffoxydul. Die Bildung des letzteren hat sich hier also nicht verhindern lassen, jedoch sind von den 5 Atomen O (40) der Salpetersäure nur 1,25 damit entwichen, der Rest ist zu Kohlensäure und Wasser geworden.

Pikrinsaures Kali $C^{12}N^3H^2KO^{14}$ oder $C^{12}(NO^4)^3H^2KO^2$. Atom 267,2 erfordert 13 At. O.

0,1015 Grm. mit 3 CuO verbrannte ganz ruhig. Gefunden 0,0462 O. 1 Atom also 121,6 statt 104.

Von den 12 At. O (96) der 3 At. NO^4 sind also 17,6 entwichen, wohl als Stickstoffoxyd, 78,4 aber doch zu Wasser und Kohlensäure geworden.

Salpetersäure, organische Basen und Nitroverbindungen eignen sich danach für diese Probe nicht.

So weit reichen meine Versuche. Ich mufs es nun dem Urtheil der Chemiker anheimstellen, ob diese Probe für die organische Analyse von Nutzen sein kann, wie ich dieses gehofft habe. Ich glaube, sie würde in den Händen derer, welche mehr Uebung in diesen Arbeiten haben, wie ich, noch wesentlich verbessert werden.

---

*) Gmelin, Bd. IV, 296.

Hannover, den 23. August 1860.

Ueber die Titrirung des Zinns;

von *Demselben.*

Das Zinn wird titrirt, indem man in der salzsauren Lösung das Zinnchlorür durch Oxydationsmittel (saures chromsaures Kali, Jodlösung oder Chamäleon) in Chlorid verwandelt. Das Zinnchlorür ist nur leider so empfindlich gegen den atmosphärischen Sauerstoff, dafs dieser und der im Verdünnungswasser enthaltene schon während der Titrirung zu sehr darauf einwirken. Defshalb wird dann zu wenig von der oxydirenden Titrirflüssigkeit verbraucht und der gefundene Sauerstoffverbrauch läfst sich nicht nach dem Atomgewicht des Zinns auf dieses berechnen. Mohr*) hat durch Versuche mit gleichen Mengen Wasser und bei gleicher Zeit, wie zu der Titerstellung des Oxydationsmittels, übereinstimmende Resultate erhalten, und daraus ein empirisches Atomgewicht des Zinns (65) für diese Art von Versuchen berechnet, welches freilich von dem wirklichen (59) sehr abweicht. Es ist diefs jedoch, wie er selbst zugiebt, eine mifsliche Aushülfe und ein besseres Verfahren war wünschenswerth.

Lenfsen**) setzt der salzsauren Zinnlösung sogleich Seignettesalz und doppelt-kohlensaures Natron zu und titrirt die alkalische Flüssigkeit mit Jodlösung. Er hat damit bei der Analyse mehrerer Zinnoxydulsalze Zahlen erhalten, welche nach dem Atomgewicht des Zinns (59) berechnet genügend mit der theoretischen Zusammensetzung übereinstimmten.

---

*) Lehrbuch der Titrirmethode Bd. I, S. 264 und S. 308; Bd. II, S. 129.

**) Diese Annalen CXIV, 114.

Ich habe gefunden, dafs man auch durch Zusatz von Eisenchlorid zu der eben bereiteten Lösung des Zinns in Salzsäure gute Resultate erhält. Bei hinreichender Menge des Eisenchlorids bilden sich Zinnchlorid *) und Eisenchlorür. $SnCl + Fe^2Cl^3 = SnCl^2 + 2\,FeCl$. Letzteres wird dann durch Chamäleon titrirt und erlaubt so, da es viel weniger empfindlich gegen den atmosphärischen Sauerstoff ist, wie das Zinnchlorür, eine genauere Bestimmung desselben. — Ein Atom Sauerstoff entspricht hier einem Atom Zinn.

0,2035 Grm. Stanniol wurden mit Hülfe von Platinblech in starker Salzsäure durch Erhitzen gelöst. Es ward dazu der von Mohr **) zum Eisen empfohlene kleine Apparat angewendet, bestehend aus einem Glaskölbchen, von welchem eine Röhre in ein Gefäfs eintaucht, in welches hier eine Lösung von Eisenchlorid vorgeschlagen war. Letztere steigt dann beim Erkalten in die Zinnlösung herüber. Es waren 5 CC. Eisenchlorid gebraucht, wovon 1 CC. = 0,074 Fe^2O^3 war. — Die Flüssigkeit ward zu 500 CC. verdünnt. Sie erforderte 26,1 CC. Chamäleon zur deutlichen Röthung. Eine gleiche Menge Wasser mit 5 CC. Fe^2Cl^3 versetzt erforderte aber 0,5 CC. Chamäleon zur gleichen Färbung, welche abgezogen werden müssen, bleiben also 25,6 CC. Nun waren 0,154 Eisen in verdünnter Schwefelsäure gelöst = 20,5 CC. Chamäleon, also 25,6 = 0,19231 Fe = 0,027472 O. Daher 8 : 59 = 0,027472 : 0,2026 Zinn.

0,2045 Grm. Stanniol eben so behandelt gaben 0,205 Zinn.

Leichter wie in Salzsäure löst sich das Zinn in einer etwas concentrirten und mit ein wenig Salzsäure versetzten Lösung von Eisenchlorid. Ist das Zinn fein vertheilt, so löst es sich schon in der Kälte rasch ohne Entwickelung

*) Rose, in diesen Annalen LIII, 416.

**) Titrirmethode Bd. I, S. 156.

von Wasserstoffgas auf. Man kann auch ohne Schaden gelinde erwärmen :

$$Sn + 2(Fe^2Cl^3) = SnCl^2 + 4FeCl.$$

Hier entsprechen also 2 Atome Sauerstoff 1 Atom Zinn.

0,1045 Grm. Stanniol, in 5 CC. Eisenchlorid und etwas Salzsäure kalt gelöst, erforderten an Chamäleon = 0,028224 O. Also 16 : 59 = 0,028224 : 0,104 Zinn.

0,102 Grm. ebenso gaben 0,1017 Zinn.

0,1025 „ „ „ 0,1017 „

Diese Lösung des Zinns in Eisenchlorid läfst sich allerdings nur bei schon reinem Metall anwenden, da andere Metalle ebenfalls das Fe^2Cl^3 in FeCl verwandeln; indefs kann auch die Auflösung in Salzsäure nicht bei unreinem Zinn angewendet werden, da sich Eisen und auch geringe Mengen Kupfer als Chlorüre lösen und dann Chamäleon verbrauchen würden.

Zinnsalz SnCl + 2 aq. Atomgew. 112,5 erfordert 1 At. O.

0,4015 Grm. frisch bereitetes, in Fe^2Cl^3 gelöst, erforderte 0,028652 O. Also 8 : 112,5 = 0,028652 : 0,402 Zinnsalz.

0,303 Grm. ebenso gaben 0,3018.

Einfach-Chlorzinnammonium SnCl + NH^4Cl + aq. Atomgewicht 157 erfordert 1 At. O.

0,502 Grm. wie oben behandelt gaben 0,498 des Salzes.

0,502 „ „ „ „ „ 0,499 „ „

Zweifach-Chlorzinnammonium $SnCl^2$ + NH^4Cl. Pinksalz. Atomgewicht 183,5.

0,3025 Grm. wurden in wenig Wasser mit etwas Salzsäure gelöst, ein Zinkblech 12 Stunden darin gelassen, das gefällte Zinn dann mit einem Haarpinsel abgestrichen und in Eisenchlorid gelöst. Erforderlich 0,026078 O.

16 : 183,5 = 0,026078 : 0,299 Pinksalz.

0,3055 Grm. ebenso gaben 0,307.

0,302 Grm. wurden mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das SnS^2, mit Eisenchloridlösung gelinde erwärmt, liefs ganz weifsen Schwefel zurück. Das Filtrat erforderte 0,026507 O = 0,304 Pinksalz.

$$SnS^2 + 2\,Fe^2Cl^3 = SnCl^2 + 4\,FeCl + 2\,S.$$

0,302 Grm. wurden zuerst mit Schwefelammonium, dann mit Salzsäure versetzt, der Niederschlag ausgewaschen, so lange das Filtrat noch Schwefelwasserstoff enthielt, und dann mit Fe^2Cl^3 behandelt. Es wurden gebraucht 0,038097 O, während im vorigen Versuche für dieselbe Menge nur 0,026507 nöthig waren. Das macht auf 1 Atom des Salzes 183,5. Mit Schwefelwasserstoff gefällt 16 O oder 2 Atome. Mit Schwefelammonium und Salzsäure 23,14 O, beinahe 3 Atome. Dieses Resultat erklärt sich aus Kühn's *) Untersuchungen der Sulphostannate (KaS, SnS; NaS, SnS^2; 2 NaS, SnS^2), wobei er fand, dafs der Niederschlag, welchen Säuren in den Auflösungen derselben erzeugen, nicht SnS^2, sondern SnS^2 + HS sei. Dieselbe Verbindung hat sich hier erzeugt, woraus sich der Mehrverbrauch von 1 Atom O erklärt.

$$(SnS^2 + SH) + 3\,Fe^2Cl^3 = SnCl^2 + 6\,FeCl + HCl + 3\,S.$$

Kühn hat die Menge des Schwefels und des Zinns in dem Niederschlage bestimmt, die des Wasserstoffs, als zu schwierig mit Genauigkeit auszuführen, aber unterlassen. In der That möchte die directe Bestimmung des Wasserstoffs kaum ausführbar sein. Hier ist sie indirect durch das Eisenchlorid mit Leichtigkeit gemacht. — Es finden sich wohl noch andere Fälle, wo das Eisenchlorid einen ähnlichen Dienst leisten könnte.

Die Titrirmethode des Zinns wird vorzüglich für künstlich dargestellte Zinnsalze anwendbar sein. Bei Analysen

*) Diese Annalen LXXXIV, 115.

von Mineralien oder Legirungen erhält man das Zinn als Schwefelzinn oder anomales Zinnoxydhydrat, welche beide am einfachsten durch Glühen in Oxyd verwandelt und gewogen werden.

Ueber die zweibasischen organischen Säuren und einen neuen von der Oenanthylsäure sich ableitenden Kohlenwasserstoff;

von *A. Riche* *).

Ich habe früher **) gezeigt, dafs bei der Einwirkung des Baryts auf *Korksäure* bei höherer Temperatur ein Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{14}$ entsteht und der Vorgang einfach durch die Gleichung :

$$C_{16}H_{14}O_8 + 4\,BaO = C_{12}H_{14} + 4\,(BaO,\ CO_2)$$

ausgedrückt wird.

Läfst man Baryt auf *Fettsäure* $C_{20}H_{16}O_8$, H_2 unter denselben Umständen einwirken, so findet eine entsprechende Reaction statt und es entsteht ein neuer Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{16}H_{18}$, entsprechend der Gleichung :

$$C_{20}H_{18}O_8 + 4\,BaO = C_{16}H_{18} + 4\,(BaO,\ CO_2).$$

Dieser Kohlenwasserstoff ist farblos, leicht beweglich, von schwachem und nicht unangenehmem Geruch; er siedet bei 126° und läfst sich über Natrium und über Phosphorsäure ohne Veränderung destilliren. Er brennt mit leuchtender weifser, blaugesäumter Flamme. Er ist unlöslich in

*) Compt. rend. L, 815.

**) Diese Annalen CXIII, 105.

Wasser, löst sich aber leicht in Alkohol und in Aether. Sein specifisches Gewicht ist = 0,723 bei 0°. Seine Dampfdichte wurde bei drei Bestimmungen = 3,99; 3,99 und 4,02 gefunden; für $C_{16}H_{18}$ und eine Condensation auf 4 Volume berechnet sie sich zu 3,93. Chlor und Brom wirken auf diesen Kohlenwasserstoff langsam ein, unter Bildung zäher Substitutionsproducte, welche aber nur Gemenge sind. Gewöhnliche Salpetersäure wirkt auf diesen Kohlenwasserstoff nicht ein. Rauchende Salpetersäure oder eine Mischung von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure zeigen bei gewöhnlicher Temperatur kaum Einwirkung; bei dem Erhitzen entwickeln sich Dämpfe von Untersalpetersäure, aber die Einwirkung hört bald auf, die beiden Flüssigkeiten mischen sich nicht und es entsteht kein Substitutionsproduct. Eine länger dauernde Einwirkung der Salpetersäure liefert die gewöhnlichen Oxydationsproducte organischer Substanzen.

Läfst man diesen Kohlenwasserstoff mit Natrium bei Gegenwart von Chlor sieden, so färbt er sich nicht violett, woraus man schliefsen kann, dafs er kein Caprylen $C_{16}H_{16}$ enthält. Seine Formel und seine Bildungsweise scheinen ihn, wie den vorher erwähnten Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{14}$, in die Reihe zu stellen, deren Anfangsglied das Sumpfgas ist; doch gehören beide Kohlenwasserstoffe nicht in diese Reihe, sondern in eine neue Gruppe, deren Glieder mit denen der Sumpfgasreihe nur isomer und nicht identisch sind. Der Amylwasserstoff $C_{10}H_{12}$ siedet nämlich nach den noch nicht veröffentlichten Beobachtungen Bauer's bei 35°, während der von der Korksäure sich ableitende Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{14}$ bei 78° und der von der Fettsäure sich ableitende bei 126° siedet; beide müfsten, wenn sie der Sumpfgasreihe angehörten, nach dem von Kopp aufgestellten Gesetze um etwa 20° niedrigere Siedepunkte haben. Ich werde übrigens

weiter unten zeigen, dafs auch das Glied $C_{12}H_{14}$ aus der Sumpfgasreihe existirt und dafs sein Siedepunkt bei 58° liegt. Für die zwei eben genannten Kohlenwasserstoffe ist das Siedepunktsgesetz anwendbar; $C_{12}H_{14}$ siedet bei 78° und $C_{16}H_{18}$ bei 126°; die Siedepunktsdifferenz ist $= 2 \times 24$ für eine Zusammensetzungsdifferenz $= 2 \times C_2H_2$.

Adipinsäure $C_{12}H_8O_8$, H_2 wurde nach Laurent's Verfahren dargestellt; es liefs sich leicht ein weifser, in siedendem Wasser löslicher und mit den anderen in Laurent's Abhandlung für die Adipinsäure angegebenen Eigenschaften ausgestatteter Körper erhalten.

Baryt wirkt auf diese Säure in complicirter Weise ein; unter anderen Producten entsteht ein Kohlenwasserstoff, dessen Siedepunkt etwas über 60° liegt und dessen Analyse zu der Formel $C_{12}H_{14}$ führt. Da indessen immer ein Ueberschufs im Kohlenstoffgehalt gefunden wurde und auch die Dampfdichte sich etwas gröfser als die theoretisch berechnete ergab, so vermuthete ich, diese neue Verbindung könne wohl der mit dem Sumpfgas homologe Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{14}$ sein, welchem noch einige Verunreinigungen beigemischt seien.

Zur Beseitigung meiner Zweifel behandelte ich *Oenanthylsäure* mit Baryt, denn diese Säure mufs sich zersetzen entsprechend der Gleichung:

$$C_{14}H_{14}O_4 + 2\,BaO = C_{12}H_{14} + 2\,(BaO,\ CO_2).$$

Ich erhielt eine farblose, schwach aromatisch riechende, sehr leichte Flüssigkeit, deren spec. Gewicht $= 0{,}688$ bei 0°. Dieselbe siedet bei 58°; ihre Analyse führt zu der Formel $C_{12}H_{14}$, und die letztere wird bestätigt durch die Dampfdichte, welche $= 2{,}96$ u. $3{,}06$ gefunden wurde und sich $= 2{,}97$ berechnet. Dieser Kohlenwasserstoff wird

durch Chlor und auch durch Brom lebhaft unter Bildung von Substitutionsproducten angegriffen; Salpetersäure wirkt nur schwach und ohne Bildung stickstoffhaltiger Producte auf ihn ein.

Der Siedepunkt dieses Kohlenwasserstoffs liegt dem des von Wurtz entdeckten Aethylbutyls sehr nahe, aber der erstere kann mit dem letzteren, wie seine Bildungsweise zeigt, nur isomer und nicht identisch sein. Der neue Kohlenwasserstoff ist das sechste Glied in der von dem Sumpfgas ausgehenden Reihe, während das Aethylbutyl mit dem Aethyl, Methyl, Butyl u. s. w. homolog ist. Der neue Kohlenwasserstoff ist die Verbindung eines Radicals mit Wasserstoff und läfst sich $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}$ schreiben, während das Aethylbutyl $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_8H_9\end{matrix}\right\}$ ist. Das Siedepunktsgesetz zeigt, dafs diese beiden Kohlenwasserstoffe bei sich sehr nahe liegenden Temperaturen sieden müssen; einerseits siedet das Butyl $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\C_8H_9\end{matrix}\right\}$ bei 106° und das Aethylbutyl $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_8H_9\end{matrix}\right\}$ bei 62°, so dafs die der Zusammensetzungsdifferenz $2 \times C_2H_2$ entsprechende Siedepunktsdifferenz $= 2 \times 22$ ist, und andererseits siedet der Amylwasserstoff $C_{10}H_{12}$ bei 35° und der neue Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{14}$ bei 58°, so dafs die der Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 entsprechende Siedepunktsdifferenz $= 23°$ ist. Das Siedepunktsgesetz findet sich also im einen wie im anderen Falle bestätigt.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, dafs der von der Oenanthylsäure sich ableitende Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{14}$ der Sumpfgasreihe angehört und als Caproylwasserstoff oder Hexylwasserstoff zu bezeichnen ist.

Ueber die Polyäthylenalkohole;

von *A. V. Lourenço* *).

In einer meiner früheren Mittheilungen habe ich angegeben, dafs bei dem Erhitzen des Glycols mit Bromäthylen auf 110 bis 120° sich Diäthylenalkohol, bromwasserstoffsaurer Glycoläther und Wasser bilden. Es sind diefs indessen nicht die einzigen bei dieser Einwirkung entstehenden Producte. Die geringe Menge Substanz, über welche ich verfügen konnte, hatte mir damals nicht gestattet, mich über die Natur einiger anderen, bei stets höheren Temperaturen siedender Körper auszusprechen.

Wenn der Diäthylenalkohol, eine bei etwa 245° siedende Flüssigkeit, übergegangen ist, so steigt das Thermometer immer noch, und es läfst sich durch fractionirte Destillation ein bei etwa 290° siedender Körper isoliren. Die mit dem zwischen 285 und 295° übergehenden Antheil ausgeführten Analysen führen zu der Formel $C_6H_{14}O_4 = \left.\begin{matrix}(C_2H_4)_3\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$; diefs ist der Triäthylenalkohol, welchen Wurtz durch die Einwirkung des Aethylenoxyds auf Glycol erhalten hatte. Die von mir erhaltene Substanz besitzt alle Eigenschaften dieses Körpers.

Die noch rückständige Flüssigkeit wurde der fractionirten Destillation unter einem Druck von 0,025^{mm} (^{m}?) Quecksilberdruck (abgesehen von kleinen Schwankungen der Quecksilbersäule) unterworfen, und es liefsen sich auf diese Art noch drei Substanzen isoliren. Die Analyse der ersten, unter dem angegebenen Druck bei etwa 230° siedenden führte zu

*) Compt. rend. LI, 365.

der Formel $C_8H_{18}O_5 = \begin{matrix}(C_2H_4)_4\\H_2\end{matrix}\Big\}O_5$; diefs ist der von Wurtz untersuchte und beschriebene, durch Einwirkung der Essigsäure auf Aethylenoxyd und Zerlegung des essigsauren Tetraäthylenäthers erhaltene Tetraäthylenalkohol.

Pentaäthylenalkohol. — Die zweite, unter demselben Druck bei etwa 281° siedende Substanz ist eine Flüssigkeit von der Zähigkeit des Glycerins, löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Analysen ergaben die Zusammensetzung $C_{10}H_{22}O_6 = \begin{matrix}(C_2H_4)_5\\H_2\end{matrix}\Big\}O_6$:

	berechnet	gefunden	
C_{10}	50,42	50,11	50,27
H_{22}	9,24	9,23	9,62
O_6	40,34	—	—

Hexaäthylenalkohol. — Die dritte, unter demselben Druck von 0,025^{mm} bei etwa 325° siedende Substanz unterscheidet sich von der vorhergehenden nur durch ihre noch gröfsere Zähigkeit. Ihre Analyse führte zu der Formel $C_{12}H_{26}O_7 = \begin{matrix}(C_2H_4)_6\\H_2\end{matrix}\Big\}O_7$:

	berechnet	gefunden
C_{12}	51,06	50,87
H_{26}	9,05	8,95
O_7	39,89	—

Es ist also diese Substanz von noch complicirterer Zusammensetzung; ich bezeichne sie als Hexaäthylenalkohol.

Läfst man die Einwirkung des Bromäthylens auf Glycol bei 110 bis 120° hinreichend lange vor sich gehen und wendet einen Ueberschufs von Glycol an, so kann man Verbindungen von einer noch höheren Molecularcondensation erhalten, welche Glieder einer Reihe sind, deren allgemeiner

Ausdruck $\left(\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right)_n\Big\}O_{n+1}$ ist. Diese Verbindungen sind um so zähflüssiger, je gröfser ihre Molecularcomplication ist. Ihre Siedepunkte differiren um nahezu 45°. Man kann sich die Bildung dieser durch Condensation entstandenen Verbindungen durch Beachtung der von mir durch directe Beobachtungen festgestellten Thatsache erklären, dafs der bromwasserstoffsaure Glycoläther auf Glycol einwirkt, und für jene Bildung die Gleichung geben :

$$\left(\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right)_n\Big\}O_{n+1} + \begin{matrix}C_2H_4\\H\\Br\end{matrix}\Big\}O = \left(\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right)_{n+1}\Big\}O_{n+2} + HBr.$$

Die entstandene Bromwasserstoffsäure bildet durch Einwirkung auf das überschüssige Glycol wieder bromwasserstoffsauren Glycoläther, welcher seinerseits wiederum auf die condensirten Alkohole einwirkt. Es ist diefs der Grund, wefshalb man aufser dem bromwasserstoffsauren Glycoläther keine andere bromhaltige Verbindung erhält, in welcher Phase des Versuches man diesen auch unterbrechen mag.

Man kennt somit jetzt drei Reactionen, bei welchen sich Polyäthylenalkohole bilden :

1) Einwirkung des Bromäthylens auf Glycol. Auf diese Weise konnte ich die erste Verbindung dieser Art, den Diäthylenalkohol darstellen, welcher durch die Condensation von 2 Mol. Glycol gebildet wird; und bei derselben Einwirkung entstehen, wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, alle Glieder der Reihe.

2) Einwirkung des Aethylenoxyds auf Glycol.

3) Einwirkung von Säuren auf überschüssiges Aethylenoxyd und Zerlegung der so entstehenden essigsauren Polyäthylenäther. Die beiden letzteren Einwirkungen sind durch Wurtz angegeben worden, welcher gezeigt hat, dafs alle

diese Verbindungen sich wie Alkohole verhalten, und welcher sie auf Typen von zunehmender Complication zurückgeführt hat.

Läfst man die Temperatur der Mischung von Bromäthylen und Glycol über 130° steigen, so erhält man ganz andere Resultate; die Flüssigkeit bräunt sich und die Alkohole verschwinden unter Bildung der bromwasserstoffsauren Aether derselben Alkohole. Diese Verschiedenartigkeit in der Einwirkungsweise beruht darauf, dafs die entstehende Bromwasserstoffsäure alsdann nicht nur auf das Glycol, sondern auch auf die Alkohole von höherer Condensation einwirkt, entsprechend den Gleichungen :

$$1)\quad \left.\begin{matrix}(C_2H_4)_n\\H_2\end{matrix}\right\}O_{n+1} + HBr = \left.\begin{matrix}(C_2H_4)_n\\H\\Br\end{matrix}\right\}O_n + H_2O;$$

$$2)\quad \left.\begin{matrix}(C_2H_4)_n\\H_2\end{matrix}\right\}O_{n+1} + 2H_2Br = \left.\begin{matrix}(C_2H_4)_n\\H_2\end{matrix}\right\}O_{n-1} + 2H_2O\ (?)$$

Ich denke nächstens auf diese Aether und andere in dieser zweiten Phase der Operation sich bildende Körper, welche ein theoretisches Interesse bieten, zurückzukommen.

Ausgegeben den 4. Februar 1861.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXVII. Bandes drittes Heft.

Ueber Filtration der Luft in Beziehung auf Gährung, Fäulniſs und Krystallisation;

von *H. Schröder.* *)

A. *Verhalten von Milch, Eigelb und Fleisch in filtrirter Luft nach dem Kochen.*

30) In §. 1 bis 19 habe ich nachgewiesen, daſs in allen organischen Substanzen, wenn sie bis zum Kochen erhitzt, heiſs mit Baumwolle lose verpfropft und dann sich selbst überlassen werden, weder Gährung noch Fäulniſs eintritt; daſs die der Gährung und der Fäulniſs fähigen Substanzen vielmehr in filtrirter Luft Jahre lang unverändert bleiben. Nur mit Milch und Eigelb gelangen die Versuche nur ausnahmsweise (§. 5 und 6), und auch mit Fleisch und Fleischbrühe hatten sie nicht immer den gleichen Erfolg (§. 12 und 13).

Ich habe das Verhalten der Milch, des Eigelbs und des Fleisches mit Fleischbrühe gegen filtrirte Luft seitdem zum Gegenstande eines fortgesetzten Studiums gemacht, dessen Resultate ich hiermit vorlege. Ich glaubte zunächst unter-

*) Die Nummern in fortlaufender Reihenfolge mit der Abhandlung im Band CIX d. A., Seite 35—52.

suchen zu müssen, ob auch diese Körper in filtrirter Luft, gleich wie alle übrigen, geschützt seien, wenn sie bis zu einer höheren Temperatur als 100° vorher erhitzt, oder wenn sie längere Zeit bei 100° gekocht worden sind.

31) Eigelb im zugeschmolzenen Glasrohre im Oelbad eine halbe Stunde bis 130° erhitzt, dann in einen Kolben gebracht und mit etwas Wasser noch einmal aufgekocht und heifs mit Baumwolle verpfropft, blieb vom 5. October 1858 bis 13. Januar 1859 völlig unverändert; sodann geöffnet, ging es erst nach 11 Tagen in Fäulnifs über. Eigelb mit Wasser im Papin'schen Digestor bei 3 Atmosphären Dampfdruck eine halbe Stunde gekocht, dann an offener Luft noch einmal aufgekocht und mit Baumwolle geschützt, blieb vom 7. October 1858 bis 13. Januar 1859 völlig unverändert; dann geöffnet ging es, wie frisch gekochtes Eigelb, erst nach 10 bis 11 Tagen in Fäulnifs über. Ebenso verhielt sich Eigelb, welches bei 4 und bei 5 Atmosphären im Digestor gekocht worden war und gleichzeitig hingestellt wurde. Eigelb, welches am 26. November 1858 eine volle halbe Stunde lang an offener Luft mit etwas Wasser gekocht worden war, hatte sich unter Baumwolle bis 13. Januar 1859 ebenfalls unversehrt erhalten. Die Kolben waren in einem Zimmer, welches täglich Einmal geheizt wurde, in einem verschlossenen Schranke aufgestellt. Die Temperatur sank nicht unter 0°.

32) Fleisch mit Wasser ebenso im Oelbad bei 130° und eine andere Probe im Papin'schen Digestor bei 4 Atmosphären eine halbe Stunde gekocht, dann wieder aufgekocht und unter Baumwolle geschützt, blieb vom 5. October 1858 bis 13. Januar 1859 in demselben Schranke. Es findet eine langsame Oxydation statt, indem die Fleischfaser allmälig zerfällt und die sehnigen Theile zurückläfst. Eine Absorption des Sauerstoffs tritt schon während des Kochens ein, denn

beim Oeffnen der zugeschmolzenen Glasröhren, wenn es in solchen im Oelbade gekocht war, gab sich ein luftverdünnter Raum in denselben zu erkennen. Aber sämmtliche Kolben liefsen beim Herausziehen der Baumwolle nach mehr als 3 Monaten den unveränderten Geruch und Geschmack der Fleischbrühe wahrnehmen, besonders bei gelindem Erwärmen. Es war keinerlei fäulnifsartige Zersetzung eingetreten. Am 13. Januar 1859 geöffnet kam die Masse in allen Kolben erst zwischen dem 20. und 25. Januar in Fäulnifs, in derselben Zeit und Art, wie frisch abgekochte und angesetzte Fleischbrühe mit Fleisch.

Die besondere Art von Gährung, welche ich in §. 13 beschrieben habe, ist in der angegebenen Jahreszeit nirgends eingetreten.

33) In ähnlicher Weise wurden die Versuche mit Milch gemacht. Milch bei 130° im Oelbad im zugeschmolzenen Glasrohre oder im Digestor bei 5, 4, 3 und 2 Atmosphären eine halbe Stunde gekocht, dann noch einmal aufgekocht und mit Baumwolle geschützt, erhielt sich unter denselben Umständen vollkommen von Anfang October bis Mitte Januar. Dagegen Milch, welche blofs kurze Zeit im offenen Kolben zum Kochen erhitzt war, hielt sich unter denselben Umständen unter Baumwolle *nicht*, sondern coagulirte nach 10 bis 14 Tagen und ging endlich in stinkende Fäulnifs über.

Obige Versuche fielen nicht verschieden aus, wenn die im Digestor bei höherer Temperatur gekochten Substanzen erst einige Zeit mit Luft in Berührung blieben, ehe sie noch einmal kurz aufgekocht und unter Baumwolle geschützt wurden.

34) Milch bei zwei Atmosphären im Digestor eine halbe Stunde gekocht, nimmt Fleischfarbe an, ähnlich der Farbe der Mangansalze, und bildet eine flockige Emulsion, in welcher sich jedoch das Caseïn von den Molken noch nicht

gehörig trennt. In denselben Zustand wird Milch durch sehr lange fortgesetztes Kochen an offener Luft versetzt und ist dann unter Baumwolle ebenfalls gegen Fäulnifs geschützt.

Bei drei Atmosphären wird das Caseïn schon zu einem Coagulum, welches bei 4 und 5 Atmosphären sich grofsklumpig ausscheidet. Die Färbung rührt bei zwei Atmosphären allein von den *Molken* her; denn *Caseïn* und *Zieger* (Albumin der Milch) für sich, wenn sie gut ausgewaschen sind, bleiben, bei 2 Atmosphären im Digestor gekocht, rein weifs; Milchzuckerlösung aber nimmt eine bräunlich-gelbe Färbung an; Molken eine solche von tieferer Farbe, unter Ausscheidung von Zieger mit der Farbe der Mangansalze.

Diese Färbung der Milch ist tiefer bei 3, 4 und 5 Atmosphären. Sie rührt bei dieser Temperatur nicht mehr allein von dem Milchzucker her, denn durch Lab präcipitirtes, gut ausgewaschenes, sowohl fettes als entfettetes Caseïn, bei 4 und 5 Atmosphären im Digestor mit Wasser gekocht, färbt sich lebhaft fleischroth.

Die Butter wird bei 2 Atmosphären noch nicht, aber bei 3 bis 5 Atmosphären zerlegt.

So durch Kochen fleischfarben gewordene Milch, schon bei 2 Atmosphären, stärker bei 3 bis 5 Atmosphären, hat einen angenehmen Kuchengeruch, der sich unter Baumwolle vom October bis Januar unverändert erhalten hat. Der Geschmack ist unveränderter Milch geschmack.

Der nach Fällung des Caseïns mit Lab aus den Molken bei anhaltendem Kochen ausfallende Zieger, sorgfältig durch wiederholtes Auskochen mit destillirtem Wasser von allem Zucker befreit, bleibt auch bei 4 bis 5 Atmosphären im Digestor rein weifs; erst bei 5 Atmosphären nimmt er manchmal eisen schwach graubräunlichen Ton an, und es ist hierin ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal desselben vom

Caseïn gegeben, welches letztere, bei 3 bis 5 Atmosphären gekocht, fleischroth wird.

Hühnereiweifs, in Wasser durch Kochen zum Gerinnen gebracht, abfiltrirt, ausgesüfst und im Digestor bei 5 Atmosphären eine halbe Stunde gekocht, giebt eine bräunlichgelb gefärbte Flüssigkeit, wie Molken, und ungefärbte Flocken, wie Zieger.

Milch, bei 2 bis 5 Atmosphären in obiger Weise im Digestor verändert und offen hingestellt, wird von weifsem Schimmel überwuchert und verzehrt, ohne Fäulnifsgeruch zu entwickeln, wenigstens bei den 15° nicht übersteigenden Temperaturen, bei welchen vorstehende Versuche gemacht wurden.

Die sämmtlichen Probekolben von Caseïn, Zieger, Molken, Milch u. s. w., welche zu obigen Versuchen dienten, haben sich unter Baumwolle Monatelang, selbst den ganzen heifsen Sommer 1859 hindurch unverändert erhalten.

35) Aus vorstehenden Versuchen geht hervor, dafs sowohl Fleisch und Fleischbrühe, als Eigelb und Milch gegen jede Fäulnifs unter Baumwolle vollkommen geschützt sind, wenn sie bei zwei oder mehr Atmosphären Druck im Digestor vorher gekocht worden, und ebenso werden sie durch sehr lange fortgesetztes Kochen bei 100° gleichfalls so verändert, dafs sie vollkommen geschützt bleiben.

Es ist hierdurch die Thatsache bestätigt, welche ich im §. 5 schon 1858 mitgetheilt, aber ohne mehrfach wiederholte Versuche noch nicht mit voller Zuversicht auszusprechen wagte, nachdem ich schon damals beobachtet hatte, dafs Eigelb, auf 160° erhitzt oder eine volle halbe Stunde bei 100° gekocht, sich vollkommen unter Baumwolle erhielt.

36) Es war schon durch meine gemeinschaftlich mit v. Dusch im Jahre 1854, im Bande LXXX dieser Annalen, und durch meine späteren, im Bande CIX d. A. bekanntgemachten Versuche aufser Zweifel gesetzt, dafs Schimmel-

bildung nur durch aus der Luft zugeführte Keime oder Sporen entsteht und dafs diese durch Baumwolle zurückgehalten werden; ebenso, dafs eine Reihe specifischer Gährungserscheinungen, z. B. die Weingährung, die Fäulnifs des Harns u. s. w., gleichfalls durch specifische, von der Luft zugeführte Keime, welche durch Baumwolle aus derselben abfiltrirt werden können, eingeleitet wird. Wie ich in §. 19 (Band CIX d. A., Seite 45) hervorgehoben habe, waren es jedoch gerade die Beobachtungen an Milch und Eigelb, an Fleisch und Fleischbrühe, welche sich nicht vollständig durch die Annahme erklären liefsen: dafs jede Gährung und Fäulnifs verursacht werde durch von der Luft zugegeführte Keime, welche zurückgehalten werden, wenn die Luft durch Baumwolle filtrirt wird. Die oben mitgetheilten Thatsachen gestatten nun, auch die Beobachtungen an Milch, Eigelb und Fleisch mit dieser theoretischen Ansicht in Einklang zu bringen, wenn man annimmt: *dafs Milch, Eigelb und Fleisch Keime enthalten, welche sich in das eigenthümliche Fäulnifsferment umbilden können; welche, bis zu einer 100° nicht übersteigenden Temperatur erhitzt, in der Regel noch nicht völlig zerstört sind; welche aber, sehr anhaltend gekocht, oder bis zu einer höheren Temperatur erhitzt, jede Entwickelungsfähigkeit verlieren.*

B. *Uebertragung des Fäulnifsfermentes unter der Glasglocke.*

37) Da Milch, lediglich kurze Zeit gekocht und heifs mit Baumwolle lose verpfropft, in der Regel nach einigen Tagen gerinnt und endlich in stinkende Fäulnifs übergeht, in so unter Baumwolle gefaulter Milch aber niemals Schimmel oder sonstige organisirte infusorische Bildungen unter dem Mikroscope wahrgenommen werden können, so enthält solche Milch das *specifische Fäulnifsferment* in reinem, mit anderen Gährungs- und infusorischen Lebenserscheinungen nicht ver-

mischtem Zustande. Es war mir zunächst von Interesse, zu erfahren, ob demselben die allen specifischen Fermenten eigene Fähigkeit, sich zu vermehren und sich übertragen zu lassen, zukomme.

Nach mehrfachen mifslungenen Versuchen, aus einem mit Baumwolle geschützten Kolben in andere ebenso geschützte Kolben das Ferment ohne alle Complication durch wenn auch noch so momentanen oder beschränkten Zutritt frischer Luft zu übertragen, bin ich endlich bei nachfolgender Vorrichtung und Operationsmethode stehen geblieben, welche alle Bedingungen zu erfüllen scheint.

38) Ich nehme die Uebertragung vor in einer Atmosphäre von Leuchtgas. Eine pneumatische Wanne, etwa 2 Fufs lang, $1^1/_2$ Fufs breit und 1 Fufs tief, ist an ihrem einen Ende mit einer $6^1/_2$ Zoll breiten Kupferbrücke versehen, welche in der Mitte einen runden Ausschnitt hat, 4 Zoll tief und $4^1/_2$ Zoll breit. Auf diese Kupferbrücke wird eine grofse Glasglocke gestellt, 7 Zoll breit und 10 Zoll hoch, so dafs die Glocke nach vorn über dem runden Ausschnitt der Brücke noch etwas mit ihrem Rande vorragt. Die Glocke wird auf irgend eine Weise zweckmäfsig festgehalten; ich bewirke es durch eine über ihren oberen Theil gestülpte kreisrunde Schnur, welche durch drei an ihr befestigte Seitenschnüre mit schweren Gewichten nach 3 Seiten niedergezogen wird. Die Glocke wird durch Ansaugen mit einem Guttapercharohr zuerst mit Wasser und dann aus einem Gasometer mittelst eines Caoutchoucrohres mit Leuchtgas gefüllt. Auf die Brücke, welche einen guten halben Zoll unter Wasser stehen mufs, werden unter der Glocke Bleischeiben oder Marmortafeln gelegt, um einzelne Kolben aufzunehmen, ohne dafs diese vom Wasser getragen oder gehoben werden. Der Hals des Kolbens, in welchen ein Ferment oder eine Krystallisationsbildung übertragen werden

soll, wird zunächst über einer Weingeistlampe oder Gaslampe erhitzt, bis fast zu beginnender Bräunung der Baumwolle, mit vulcanisirtem Caoutchouctuch heifs bedeckt, und wenn der Hals so weit erkaltet ist, dafs er die Berührung mit Wasser verträgt, ohne zu springen, indem man den Daumen fest aufdrückt, durch das Wasser in die Glocke eingeführt, und in der Glocke die Baumwolle mit den Fingern vorsichtig ausgezogen. Die Hand wird vorher gut mit Seife gewaschen, damit sie sich möglichst gleichförmig benetze. Die Baumwolle wird in ein Becherglas gelegt, welches vorher unter die Glocke eingeführt wurde, nachdem es mit Baumwolle zum Theil gefüllt und längere Zeit im Luftbad bis zu beginnender Bräunung derselben erhitzt wurde. Indem man dasselbe heifs mit Caoutchouctuch und einem Uhrglas bedeckt, kann man es ebenfalls, noch warm und ohne dafs Wasser oder frische Luft eindringt, unter die Glocke bringen.

Man verfährt nun mit dem Kolben, aus welchem das Ferment oder die Krystallisation übertragen werden soll, ebenso, wie mit dem ersten Kolben, indem man ihn unter die Glocke bringt und öffnet.

Es ist endlich ein desinficirter Glasstab einzuführen. Ein Reagensrohr, welches etwas länger ist als der Glasstab, wird über der Lampe erhitzt; der zur Hälfte ebenfalls vorher erhitzte Glasstab wird heifs mit dieser Hälfte in das Rohr eingeführt; die vorstehende andere Hälfte des Glasstabes wird nun gleichfalls über der Lampe erhitzt, der Glasstab dann durch Schiefhalten noch heifs in das Rohr eingesenkt, dasselbe nochmals erhitzt, mit Baumwolle heifs verschlossen, mit Caoutchouctuch bedeckt, und indem man den Daumen fest aufdrückt, dasselbe durch das Wasser unter die Glocke gebracht. Es ist leicht, während man das Rohr in der Glocke aufrecht hält, mit zwei Fingern die Baumwolle auszuziehen, ohne den Rand des Glasrohrs nach innen zu benetzen, und

den Glasstab, ohne dafs man ihn berührt, indem man das Rohr in schiefer Richtung umkehrt, in den Kolben einsinken zu lassen, aus welchem das Ferment oder die Krystallisation übertragen werden soll. Ist das eine Ende des Glasstabes auf diese Weise eingeführt, so kann man nun den Glasstab an seinem oberen freien Ende mit den Fingern erfassen und in den zweiten Kolben einführen, also in diesen das Ferment oder die Krystallisation aus dem ersten übertragen. Mit einem Wulst desinficirter Baumwolle aus dem Becherglase wird der Kolben unter der Glocke wieder verschlossen, ein Stück Caoutchouctuch mit dem Daumen aufgedrückt, und der Kolben ebenso wieder durch das Wasser der Wanne herausgeführt, wie er hineingebracht wurde. Die Substanz ist nun wieder unter Baumwolle geschützt, wie vorher, und mit nichts Anderem als mit Leuchtgas nnd mit dem Ende des Uebertragungsstabes in Berührung gekommen. Man ist genöthigt, bei diesen Versuchen den ganzen Arm bis fast an die Schulter in das Wasser der pneumatischen Wanne einzutauchen und die Versuche sind defshalb anstrengend und unbequem; man setzt sich leicht einer Erkältung aus, und dieser Umstand hat mich auch seit längerer Zeit abgehalten, diese Versuche fortzusetzen.

Es möge mir gestattet sein, das ganze Verfahren der Kürze wegen dadurch zu bezeichnen, dafs gesagt wird: „*unter der Glasglocke übertragen*".

39) Zur Entscheidung der Frage, ob sich die in blofs bei 100° abgekochter Milch unter Baumwolle entstehende Fäulnifs übertragen lasse, wurden die nachfolgenden Versuche ausgeführt.

Am 7. Januar, dann am 2. und 19. Juni 1859 wurde das Ferment von unter Baumwolle geschützter, aber geronnener Milch auf folgende unter Baumwolle geschützte Körper übertragen:

a) Auf Weinsäurelösung mit Phosphorsalz, etwas Ammoniak und Knochenerde;

b) auf Citronsäurelösung mit Phosphorsalz, etwas Ammoniak und Knochenerde;

c) auf Harnzuckerlösung mit Phosphorsalz, etwas Ammoniak und Knochenerde;

d) auf Rohrzuckerlösung mit Marmor, schon am 20. December 1858 präparirt und bis dahin völlig klar geblieben;

e) auf Rohrzuckerlösung mit etwas Phosphorsalz und etwas Ammoniak;

f) auf Stärkmehllösung mit etwas Phosphorsalz und etwas Ammoniak;

g) auf Dextrinlösung mit etwas Phosphorsalz und etwas Ammoniak;

h) auf Milchzuckerlösung mit etwas Phosphorsalz und etwas Ammoniak.

Diese sämmtlichen Lösungen blieben auch *nach* der Uebertragung des Fäulnifsferments unter der Glasglocke Monatelang völlig klar und unverändert.

Es ist hieraus zu schliefsen, dafs *das Fäulnifsferment nicht, wie die Hefe, vegetabilischer Natur ist*, denn es entwickelt und vermehrt sich nicht unter Verhältnissen, welche alle zu einer Vegetation erforderlichen Bedingungen erfüllen.

40) Ebenfalls am 19. Juni 1859 wurde das Ferment von unter Baumwolle geronnener Milch unter der Glasglocke auf nachfolgende unter Baumwolle geschützte Körper übertragen:

α) Auf Zieger, am 14. Januar 1859 bei 5 Atmosphären im Digestor gekocht uud bis 19. Juni völlig erhalten;

β) auf Hefenabsud, filtrirt, mit Marmor versetzt, wieder aufgekocht und unter Baumwolle am 20. December 1858 geschützt und bis 19. Juni völlig klar geblieben;

γ) Auf Caseïn, am 14. Januar 1859 bei 3 Atmosphären m Digestor gekocht und unter Baumwolle bis dahin völlig unverändert erhalten;

δ) Auf Eiweifs, bei 5 Atmosphären im Digestor gekocht und erhalten;

ε) Auf Eigelb, im Januar bei 5 Atmosphären im Digestor gekocht und bis dahin völlig erhalten;

ζ) Auf Harn, im October 1858 unter Baumwolle geschützt und bis dahin erhalten.

Diese sämmtlichen Kolben waren bald trüb und schon nach 5 Tagen in durch den Baumwolleverschlufs hindurch wahrnehmbare stinkende Fäulnifs übergegangen. Unter dem Mikroscop war in denselben jedoch nichts Organisirtes zu erkennen, träg bewegte kleine Monaden oder Fibrionen abgerechnet. Solche träg bewegte Monaden oder kleine Fibrionen waren am 4. Juli, bei der hohen Temperatur der Jahreszeit, bei 28° R., jedoch auch in solchem Caseïn zu sehen, welches bei 5 Atmosphären im Januar gekocht und unter Baumwolle völlig unverändert erhalten war. Aehnliche bewegte Punkte waren auch in den Kolben a bis h des § 39 zu erkennen, obwohl sie alle klar geblieben waren, und es sind defshalb die Bewegungen in den Kolben *α* bis *ζ* wohl nur als *Molecularbewegungen*, nicht als die Bewegung organisirter Wesen aufzufassen.

Es geht aber aus vorstehenden Versuchen hervor, *dafs sich das specifische Fäulnifsferment auf alle eiweifsartigen Verbindungen übertragen läfst.*

Da auch der *Harn* zur Fäulnifs kam, so entsteht die Frage, ob dieselbe dem *Harnstoff* oder dem dem Harn beigemischten Blasenschleim zuzuschreiben ist. Ich halte das letztere für wahrscheinlich, habe aber noch nicht Zeit gefunden, die Frage experimentell zur Entscheidung zu bringen.

Ebenso wäre zu wünschen, dafs der Versuch auch auf Harnsäure, auf Gelatine, auf Kreatin, Leucin u. s. w. ausgedehnt würde.

C. Natur und Ursprung des specifischen Fäulnifsfermentes.

41) Ist das Fäulnifsferment nur als eine chemisch wirkende Substanz, oder als die Entwickelung eines thierischen Organismus zu betrachten? Eine völlig genügende Beantwortung dieser Frage scheint mir zur Zeit noch nicht möglich.

Fleisch mit Wasser bei 100° abgekocht und unter Baumwolle geschützt, Eigelb mit Wasser aufgekocht und unter Baumwolle geschützt gehen, wie ich schon in § 5 und § 13 im Jahre 1858 bekannt gemacht habe, in der Regel in Fäulnifs über, und erweisen sich, unter dem Mikroscope untersucht, erfüllt mit Myriaden eigenthümlicher Fibrionen, oft von ungewöhnlicher Länge. In § 5 habe ich schon mitgetheilt, dafs ich in Eigelb solche von 0,09 Millimeter Länge beobachtete. Seitdem habe ich, es war im Juli 1859, sowohl in Fleisch mit Fleischbrühe, als in Eigelb unter Baumwolle Myriaden gesehen, deren Länge mehrmals das ganze Gesichtsfeld des Mikroscops durchzog und mehr als einen Millimeter betrug. Ihre Dicke nimmt mit der Länge nicht zu; sie sind von träger, schlängelnder Bewegung, gröfstentheils ganz unbeweglich und nicht selten von gegliedertem Ansehen, als ob viele einzelne sich zu einem langen Faden zusammengefügt hätten. Besondere Organe habe ich an denselben nicht erkennen können, auch sind mir diese langen Fibrionen bisher nur in Eigelb und in Fleisch mit Fleischbrühe, nicht in Milch sichtbar geworden. Die langen Fibrionen von den kürzesten, Monaden ähnlichen specifisch zu unterscheiden ist jedoch kein Grund, da sich stets alle Uebergänge von den kürzesten zu den längsten beisammen finden. Die Bewegung dieser Fibrionen ist, wie schon erwähnt, eine durchaus träge,

und nicht zu vergleichen mit der lebhaften Behendigkeit, durch welche sich die Infusorien unabgekochter Aufgüsse auszeichnen. Da ich Uebertragungsversuche bisher nur aus Milch gemacht habe, die keine langen Fibrionen enhielt, so konnte ich noch nicht constatiren, ob die Bildung dieser langen Fibrionen auf Fleisch oder Eigelb, welche im Digestor bei höherer Temperatur gekocht worden sind, übertragbar ist. Ich halte es nicht für wahrscheinlich. Jedenfalls hängt ihre Bildung mit der Entwickelung des Fäulnifsferments nicht nothwendig zusammen, da sie in all den Kolben α bis ζ, in welche die Fäulnifs aus Milch übertragen wurde, nicht aufzufinden waren. Sehr kurze Fibrionen, monadenartig, scheinen die Fäulnifs auch unter Baumwolle immer zu begleiten; doch ist die Bewegung derselben von blofsen Molecularbewegungen nicht mit Sicherheit zu unterscheiden.

42) Entstehen die unter Baumwolle in Eigelb, Milch und Fleisch mit Fleischbrühe sich bildenden Fibrionen durch Generatio spontanea, oder entstehen sie aus Keimen?

Ueberall, wo man bisher zur Generatio spontanea seine Zuflucht nahm, hat sich die Annahme bei genauerer Prüfung als irrig erwiesen. Sie in irgend einem Falle anzuerkennen wäre also nur dann statthaft, wenn jede Möglichkeit einer Erklärung anderer Art vollständig ausgeschlossen wäre. Die bisher vorliegenden Thatsachen widersprechen aber nicht der Annahme, dafs in Milch, Eigelb und Fleisch die Keime des Fäulnifsferments, welches unter geeigneten Umständen die Form jener langen Fibrionen anzunehmen scheint, schon vor dem Kochen derselben enthalten seien. Man hat zwar bis dahin für unzweifelhaft gehalten, dafs jeder lebendige vegetabilische oder animalische Organismus durch Kochhitze in Berührung mit Wasser vollständig getödtet werde. Will man nicht zur Generatio spontanea seine Zuflucht nehmen, so mufs man jedoch anerkennen, dafs die Keime des Fäul-

nifsferments unter den Umständen, wie sie beim Abkochen von Milch, Eigelb und Fleisch gegeben sind, eine Ausnahme machen und dafs eine nicht zu lange anhaltende Kochhitze in Wasser dieselben noch nicht sicher tödtet.

So schwer man sich auch zur dieser Annahme entschliefsen mag, — sie ist die einzige, welche übrig bleibt, wenn man nicht die Generatio spontanea des Fäulnifsferments mit seinem Fibrio zugestehen will.

43) Sind die Keime des Fäulnifsferments schon ursprünglich in der Milch, im Eigelb und Fleisch enthalten, oder sind diese Keime vor dem Kochen von der Luft zugeführt?

Mir scheinen alle Umstände dafür zu sprechen, dafs diese Keime schon *ursprünglich* in der Milch, im Eigelb und Fleisch enthalten seien, dafs sie wesentlich zur Substanz derselben gehören.

a) Es spricht dafür die Thatsache, dafs Fleisch, Milch, Eigelb, welche bei 2 bis 5 Atmosphären im Digestor gekocht, deren Keime also völlig getödtet worden sind, an offener Luft erst nach 7 bis 12 Tagen in stinkende Fäulnifs übergehen, wie ich diefs schon früher auch von anderen durch Kochen geschützten Substanzen bemerkt und hervorgehoben habe. Wenn aber die Luft so reichlich Keime zuführen soll, die sich so rasch vermehren als man annimmt, um die Unzahl infusorischer Bildungen zu erklären, wie ist es begreiflich, dafs in *gekochten* Substanzen, deren eigene Keime zerstört sind, diese von der Luft zugeführten Keime sich immer erst so spät entwickeln? Zudem ist ein momentanes Oeffnen keineswegs immer sogleich von Erfolg. Milch am 13. December 1858 im Digestor bei 2 Atmosphären gekocht und unter Baumwolle geschützt, wurde am 13. Januar 1859 einen Moment geöffnet. Sie gerann nach längerer Zeit, war aber am 4. Juli noch nicht in stinkende Fäulnifs überge-

gangen. Gekochtes Eigelb, am 24. Juli 1859 offen hingestellt, war am 6. August noch nicht in Fäulnifs übergegangen. Milch mit Lab zum Gerinnen gebracht, abgekocht und am 1. December 1858 offen hingestellt in einem täglich geheizten Zimmer, war noch am 1. Januar 1859 von neutraler Reaction und wurde endlich von Schimmel überwuchert, ehe Fäulnifs eintrat.

b) Andererseits ist ein Aufguſs *ungekochter* Substanzen meist unmittelbar, sicher nach 24 Stunden von Infusorien bevölkert, und die Fäulnifs beginnt je nach der Temperatur mehr oder weniger rasch. Eine Heuinfusion zeigte nach 24 Stunden unzählige äufserst lebhafte Fibrionen; eine Fleischinfusion enthielt Fibrionen voll Leben unmittelbar nach der Berührung mit Wasser in jedem Tropfen. Lebhafte Infusorien sah ich in frisch ausgepreſstem Zwiebelsaft unmittelbar nach seiner Darstellung. Die Beweglichkeit und Lebhaftigkeit dieser Geschöpfe ist eine ganz andere, ausnahmslos eine ganz andere, als die der trägen Fibrionen des Fäulnifsferments.

Es ist defshalb wahrscheinlich, dafs es Keime infusorischer Bildungen giebt, welche in den Organen und Secreten der Pflanzen und Thiere selbst sich finden und nicht erst durch die Luft denselben zugeführt werden. Es ist wahrscheinlich, dafs es niedere infusorische Bildungen giebt, welche, sei es durch die lebendige Pflanzenzelle, sei es durch das lebendige thierische Gewebe erzeugt und abgesondert werden, welche bestimmter organischer Functionen und Umbildungen fähig sind, ohne dafs sich auf sie das für höhere und selbstständige Organisationen bewährte Gesetz: Omne vivum ex ovo anwenden liefse, an dessen Stelle nur das andere zu treten hätte: Omne vivum ex vivo. Sie sind aufzufassen als mit vegetabilischen oder animalischen Functio-

nen begabte Organisationen, deren Entwickelung keine ursprünglich selbstständige, keine von gleichartigen Mutterpflanzen oder von gleichartigen Eltern abstammende ist, sondern nur eine von der Entwickelung selbstständig organisirter vegetabilischer oder animalischer Wesen abgeleitete und abgelöste.

Es gäbe demnach zwei Klassen infusorischer Bildungen. Zur ersten wären diejenigen zu rechnen, welche nur dann sich entwickeln, wenn ihre Eier, Sporen oder Keime, welche von gleichartigen Mutterpflanzen oder von gleichartigen Eltern abstammen, durch die Luft oder auf andere Weise zugeführt werden.

Zur zweiten Klasse wären diejenigen zu rechnen, deren Keime in den Organen und Secreten der Pflanzen oder Thiere ursprünglich und nothwendig schon enthalten und nicht von Aufsen denselben zugeführt sind.

Zu dieser letzteren Klasse infusorischer Bildungen rechne ich das specifische Fäulnifsferment mit seinem Fibrio. Es spricht hierfür namentlich der Umstand, dafs Milch, Eigelb und Fleisch bei höherer Temperatur im Digestor gekocht völlig geschützt bleiben, auch wenn sie, *nach* dem Kochen im Digestor, aber *vor* dem wiederholten kurzen Aufkochen und dem darauf folgenden Verschlufs mit Baumwolle längere Zeit mit Luft in Berührung geblieben sind (§. 33). Man müfste denn annehmen wollen, dafs die der Milch, dem Eigelb, dem Fleisch durch die Luft zugeführten Keime in diesen Flüssigkeiten durch kurzes Aufkochen getödtet werden, wenn diese Flüssigkeiten vorher im Digestor gekocht waren, aber *nicht* getödtet werden, wenn das Kochen der Substanz im Digestor nicht vorausgegangen ist. Zu einer solchen Annahme liegt jedoch überall kein haltbarer Grund vor.

D. Filtration der Luft in Beziehung auf Krystallisation.

44) In §. 24, Band CIX dieser Annalen habe ich auf den Zirkel aufmerksam gemacht, in welchem man sich bewegt, wenn man annimmt, die krystallerregende Wirkung der frischen Luft auf übersättigte Lösungen sei den in ihr schwebenden kleinen festen Körperchen zuzuschreiben, und zugleich anerkennt, dafs die Oberfläche der festen Körper diese krystallerregende Wirkung nur dann ausübt, wenn dieselben längere Zeit mit frischer Luft in Berührung waren. Ich habe in §. 25 die krystallerregende Wirkung *Induction* genannt und nachgewiesen: „dafs es schwächer und stärker „inducirende Wirkungen giebt; dafs die schwächer indu„cirenden im Stande sind, unter Baumwolle die Krystalli„sation der löslicheren Hydrate in übersättigten Lösungen „hervorzurufen, während nur die stärker inducirende Wir„kung die minder löslichen Hydrate zur Krystallisation bringt. „Die minder lösliche Krystallisation ist diejenige, deren „Cohäsion der Auflösung einen kräftigeren Widerstand ent„gegensetzt; sie erstmalig hervorzurufen, dazu scheint auch „eine kräftigere Induction nöthig.“ — Wenn mir meine fortgesetzten Beobachtungen dieses wichtigste theoretische Resultat meiner Versuche über das Verhalten übersättigter Lösungen in filtrirter Luft vollkommen bestätigt haben, so haben sie mich doch andererseits wieder darauf zurückgeführt, dafs die *Ursache* dieser Induction lediglich in der *Oberflächenwirkung* fester Körper auf die Salzlösungen zu suchen ist. Um den Widerspruch zu lösen, welcher darin liegt, dafs die Oberfläche fester Körper die stärkere Induction nur dann ausübt, wenn dieselben längere Zeit mit frischer Luft in Berührung waren, mufs sodann aufserdem anerkannt werden, dafs die stärkere Induction den *Ueberzügen* zukommt, welche die festen Körper an der Luft erhalten, und dafs die Bildung dieser Ueberzüge eine längere Zeit erfordert. Nur

hierdurch wird es theoretisch erklärlich, dafs die festen Körper ihre stärker inducirende Wirkung verlieren, wenn ihre Oberfläche erhitzt wird, oder wenn sie lange im Wasser liegen, und dafs sie dieselbe nicht wieder erlangen, wenn sie nur kurze Zeit mit filtrirter Luft in Berührung kommen.

45) Bei aufmerksamer Beobachtung kann man erkennen, dafs alle unter Baumwolle aus übersättigten Lösungen freiwillig sich bildenden Krystallisationen ihren Ausgangspunkt von irgend einer Stelle des Glases nehmen. In einer Reihe von Kolben übersättigter Sodalösungen (2 Theile krystallisirte Soda auf 1 Theil Wasser) waren einmal, nach längerer Aufbewahrung derselben in der Schublade eines Schrankes, die Krystallisationen der löslicheren Hydrate sämmtlich von der Stelle der Kolben ausgegangen, mit welcher dieselben die Wand der Schublade berührt hatten, so dafs sie bei allmäliger Erniedrigung der Temperatur des Zimmers von dieser Berührungsstelle aus am stärksten abgekühlt wurden.

Werden unauflösliche Körper, Metalle, Porcellan, Krystalle von Flufsspath, Analcim, Augit, Feldspath u. s. w. mit den übersättigten Lösungen gekocht und in denselben unter Baumwolle hingestellt, so geht die Induction der Krystallisation der leichter löslichen Hydrate, falls sie nach längerer oder kürzerer Zeit eintritt, in der Regel von diesen Körpern aus.

46) Kocht man übersättigte Lösungen in einem Kolben, so wird durch die Dämpfe etwas Salz mit verflüchtigt, welches sich nach dem Verschlufs mit Baumwolle zwischer dieser und dem Rand des Kolbenhalses ansetzt und nach der Abkühlung und einiger Verdunstung fest wird. Zieht man später die Baumwolle aus einem so präparirtem Kolben aus, so tritt die Krystallisation des gewöhnlichen Hydrats in der Regel sogleich ein. Es ist diefs namentlich bei so behandelten Glaubersalzlösungen immer der Fall. Man kann sich

jedoch leicht überzeugen, dafs unter diesen Umständen beim Ausziehen der Baumwolle kleine, wenn auch mikroscopische Körnchen des ursprünglichen Krystalls in die Flüssigkeit herabfallen. Nicht selten kann man diefs deutlich sehen. Gebraucht man aber, wie ich diefs bei all meinen Versuchen thue, die Vorsicht, die übersättigte Lösung in einem gröfseren Kolben zu bereiten und zu kochen und durch Trichter in vorher erhitzte kleinere Kolben einzufüllen, so dafs die Halswand des kleineren Kolbens nicht benetzt wird, verschliefst sodann diese Kolben sogleich mit Baumwolle und erhitzt nochmals den Hals derselben über der Spirituslampe, so kann man später, nach Tagen und Wochen, die Baumwolle ausziehen, ohne dafs die Krystallisation sogleich eintritt. Sie erhalten sich kürzere oder längere Zeit, und das Eintreten der Krystallisation ist eine rein zufällige Erscheinung, je nachdem früher oder später ein Fäserchen oder Körnchen aus der Luft hineinfällt, dessen Oberfläche die nöthige inducirende Kraft auf die Flüssigkeit ausübt. Wenn man nach dem Ausziehen der Baumwolle sogleich eine Glasglocke über den Kolben stülpt, so bleibt die übersättigte Lösung oft längere Zeit unverändert.

47) In den meisten Lehrbüchern ist angegeben, dafs die Krystallisation übersättigter Lösungen oder von Wasser, welches unter 0^0 abgekühlt ist, durch *Schütteln* oder durch *Bewegung* befördert werde. Noch vor Kurzem hat Mousson (Poggendorff's Annalen Band CV, Seite 161) eine Abhandlung geschrieben, in welcher die gleiche Behauptung wieder aufgestellt wird, dafs *Erschütterung* die Krystallisation einleite. Diefs ist ein Irrthum; denn stellt man die übersättigten Lösungen mit der im vorigen Paragraphen angegebenen Vorsicht dar, so ist Schütteln unter allen Umständen ganz ohne Einflufs. Das Schütteln bewirkt nur dann die Krystallisation, wenn dadurch die Flüssigkeit mit Theilen der

Gefäfswand in Berührung gesetzt wird, welche ihre inducirende Kraft nicht vorher durch Erhitzen, Auskochen oder Benetztsein verloren haben.

48) Wenn die Glaswand eines Kolbens, in welchem sich eine übersättigte Lösung befindet, gehörig erhitzt war, so nimmt dieselbe unter Baumwolle auch nach Wochen die stärker inducirende Kraft nicht mehr an, obwohl sie mit Luft in Berührung ist und unbenetzt bleibt; denn nähme sie diese Kraft wieder an, so müfste das Schütteln die Krystallisation unmittelbar einleiten, was, wie schon erwähnt, nicht der Fall ist. Die schwächer inducirende Wirkung, welche die Krystallisation der leichter löslichen Hydrate einleitet, tritt ebenfalls bei Gelegenheit des Schüttelns nur dann ein, wenn zufällig eine dazu geeignete Stelle der Glaswand durch Schütteln mit der Flüssigkeit in Berührung kommt. Man bemerkt diese Induction nicht immer sogleich, weil die leichter löslichen Hydrate aus den übersättigten Lösungen ohne Ausnahme äufserst langsam krystallisiren, so dafs die Krystallbildung erst nach Stunden durch ihre Masse in die Augen fällt. Von Anfang ist sie bei Bewegung der Flüssigkeit an einigen in ihr schwebenden äufserst dünnen farbenspielenden Flittern im durchgelassenen Lichte zu erkennen.

Ich mufs es vorerst unentschieden lassen, ob der Umstand, dafs die Luft in den Kolben unter Baumwolle mit Wasserdünsten gesättigt bleibt, die Ursache ist, dafs das Glas die stärker inducirenden Ueberzüge nicht erhält, welche sich an freier Luft bilden, oder ob es mikroscopische Körperchen bestimmter Art sind, welche die stärkere Induction einleiten, welche sich aus freier Luft an der Oberfläche des Glases absetzen, durch Baumwolle aber zurückgehalten werden. Nach meinen bisherigen Erfahrungen mufs ich das erstere für wahrscheinlicher halten.

49) Unter der *Gasglocke* (§. 38) habe ich einige Versuche gemacht, welche zeigen, wie sicher man die Uebertragung in derselben aus einem Kolben in den anderen ohne irgend eine Einwirkung frischer Luft vornehmen kann.

Fünf übersättigte Sodakolben (2 Theile Soda auf 1 Theil Wasser), in welchen keine Krystallisation ausgeschieden war, wurden unter der Gasglocke durch den Uebertragungsstab mit der Flüssigkeit eines sechsten Kolbens in Berührung gesetzt, in welchem das leichter lösliche Hydrat $NaO, CO_2 + 7\,HO$ unter Baumwolle ausgeschieden war. Die Ausscheidung des gleichen Hydrates begann in allen fünf Kolben, nachdem sie unter der Gasglocke wieder mit Baumwolle verschlossen und dann herausgenommen waren, unmittelbar, und war nach einigen Stunden vollendet. Auch an den folgenden Tagen hatte sich in allen 5 Kolben über dem leichter löslichen Hydrat die übersättigte Lösung erhalten; in keinem hatte sich die gewöhnliche Krystallisation ausgeschieden.

Auf ganz gleiche Weise gelang der Versuch wiederholt mit Glaubersalz, Bittersalz und Zinkvitriol; die Ausscheidung der leichter löslichen Hydrate, wenn sie in Einem Kolben erhalten war, liefs sich in allen anderen Kolben unter der Gasglocke gleichsam impfen, ohne dafs Einer derselben die gewöhnliche Krystallisation nachher ausgeschieden hätte.

E. Theoretische Resultate.

50) Ich fasse die theoretischen Resultate meiner Beobachtungen in folgenden Sätzen zusammen:

1) Jede vegetabilische oder animalische Bildung kann nur von lebendigen vegetabilischen oder animalischen Organisationen ihren Ursprung nehmen. Omne vivum ex vivo.

2) Eine Reihe von specifischen Gährungs- und Fäulnifserscheinungen hat ihren Ursprung nur in von der Luft zugeführten mikroscopischen Keimen. Dahin gehören namentlich

mit Bestimmtheit die Schimmelbildung, die Bildung der Weinhefe, des Milchsäureferments, des Ferments der Zersetzung des Harns.

3) Gekochte vegetabilische oder animalische Substanzen, heifs mit Baumwolle verschlossen, bleiben unter derselben gegen jede Art von Gährung, Fäulnifs oder Schimmelbildung vollkommen geschützt, wenn alle entwicklungsfähigen Keime in denselben durch das Kochen getödtet sind; denn die Keime, welche von der Luft zugeführt werden könnten, werden durch die Baumwolle aus derselben abfiltrirt.

4) Die Keime der meisten vegetabilischen oder animalischen Substanzen werden durch blofses Aufkochen schon vollständig getödtet. Zur Tödtung aller von der Luft zugeführten Keime reicht kurzes Aufkochen bei 100° ebenfalls hin.

5) Milch, Eigelb und Fleisch enthalten jedoch Keime, welche durch kurzes Aufkochen bei 100° in der Regel nicht vollständig getödtet sind. Kochen bei höherer Temperatur, bei zwei Atmosphären Druck im Digestor, oder sehr lange fortgesetztes Kochen bei 100° reicht immer hin, auch diese Keime vollständig zu zerstören.

6) Keime der Milch, des Eigelbs, des Fleisches sind, auch wenn sie einer nicht allzulange fortgesetzten Kochhitze bei 100° ausgesetzt waren, noch fähig, sich als das specifische Fäulnifsferment, und nicht selten, wenigstens im Eigelb und Fleisch, in der Form langer aber träger Fibrionen zu entwickeln.

7) Dieses specifische Fäulnifsferment ist animalischer Natur. Es entwickelt und vermehrt sich auf Kosten aller eiweifsartigen Verbindungen. Es ist jedoch keiner Vermehrung fähig unter Verhältnissen, welche alle Bedingungen vegetabilischer Bildungen enthalten.

8) Die Krystallisation übersättigter Lösungen wird durch die Oberflächenwirkung fester Körper eingeleitet oder inducirt.

9) Zur erstmaligen Erregung der Krystallisation der löslichen Hydrate aus einer übersättigten Lösung ist eine

schwächere Induction erforderlich, als zur Erregung der Krystallisation der schwerer löslichen Hydrate.

10) Die stärkste inducirende Kraft hat ihren Sitz in der Oberfläche des gleichartigen Krystalls selbst. Die nächst kräftige Induction kommt den an der Luft sich bildenden Ueberzügen auf der Oberfläche fester Körper zu. Diese Ueberzüge werden durch Erhitzen, längeres Benetzen oder Scheuern zerstört und stellen sich in filtrirter Luft nur sehr langsam wieder her.

11) Die Krystallisation der löslicheren Hydrate aus übersättigten Lösungen, welche durch eine schwache Induction schon eingeleitet wird, findet auch nur eine schwache Induction in der Oberfläche des gleichartigen Krystalles selbst, und schreitet defshalb ohne Ausnahme nur sehr langsam fort.

12) Uebersättigte Lösungen, heifs mit Baumwolle verschlossen, erhalten sich defshalb sehr lange Zeit unverändert, weil die Baumwolle alle festen Körperchen aus der Zutritt habenden Luft vorher abfiltrirt. Erschütterung ist auf die Krystallisation ohne Einwirkung; sie leitet dieselbe nur dann ein, wenn übersättigte Lösungen durch die Erschütterung mit solchen Stellen der Oberfläche eines festen Körpers in Berührung gesetzt werden, welche geeignet sind, die Krystallisation zu induciren.

Mannheim im September 1860.

Ueber die Fabrikation von Sauerstoffgas; nach *H. Sainte-Claire Deville* und *H. Debray.* *)

Von Versuchen, welche Deville und Debray darüber angestellt haben, Sauerstoff aus Braunstein, chlorsaurem Kali, Chlorkalk, salpetersaurem Natron, salpetersaurem Baryt und

*) Im Auszug aus Compt. rend. LI, 822.

Baryumhyperoxyd, schwefelsaurem Zink und Schwefelsäure im Grofsen darzustellen, theilen sie namentlich das auf die Operationen mit den beiden letztgenannten Substanzen Bezügliche mit. Schwefelsaures Zinkoxyd läfst sich bei nicht viel höherer Temperatur, als zur Zersetzung des Braunsteins nothwendig ist, zu Zinkoxyd (das als Zinkweifs verwendbar ist), schwefliger Säure und Sauerstoff zerlegen, und aus dem Gasgemische durch Wasser oder wässerige Alkalien die schweflige Säure entfernen und reines Sauerstoffgas gewinnen. Ein Gemische von schwefligsaurem Gas und freiem Sauerstoffgas, und aus diesem Gemische reines Sauerstoffgas, läfst sich auch durch Zersetzung der Schwefelsäure bei Rothglühhitze erhalten. Man läfst Schwefelsäure durch ein ∾ förmiges Rohr in eine etwa 5 Liter fassende, mit dünnen Platinblättchen*) angefüllte Retorte, oder in eine mit Platinschwamm gefüllte Schlangenröhre von Platin, die zum Rothglühen erhitzt ist, treten, und leitet die ausströmenden Gase durch eine Kühlröhre zur Verdichtung des Wassers, durch einen mit Wasser oder wässerigem Alkali gefüllten Waschapparat zur Beseitigung der schwefligen Säure, und in ein Gasometer, wo sich reines Sauerstoffgas ansammelt. Das mit schwefliger Säure gesättigte Wasser kann in die Schwefelsäure-Bleikammern gegeben und die darin enthaltene schweflige Säure hier mit der durch Verbrennung von Schwefel erzeugten in der gewöhnlichen Weise zu Schwefelsäure umgewandelt werden. Deville und Debray betrachten die Schwefelsäure, selbst wenn man die bei der Zersetzung derselben resultirende schweflige Säure ganz verloren gehen läfst, als das wohlfeilste Material für die Gewinnung des Sauerstoffs.

*) Bei Anwendung gröfserer Apparate können die Platinblättchen durch Ziegelstücke ersetzt werden.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

4. Ueber einige Flechtenstoffe;

von Dr. *O. Hesse.*

Die Differenz von nC_2H_2, welche zwischen der Carbohydrochinon-, Orsellin- und Everninsäure stattfindet, liefs mich vermuthen, dafs diese Säuren unter sich vielleicht homolog wären. Man hätte dann folgende Reihe :

Carbohydrochinonsäure	$C_{14}H_6O_8$
Orsellinsäure	$C_{16}H_8O_8$
Everninsäure	$C_{18}H_{10}O_8$.

Eine dieser Reihe parallel laufende würde sein :

Hydrochinon	$C_{12}H_6O_4$
Orcin	$C_{14}H_8O_4$
? Betaorcin	$C_{16}H_{10}O_4$.

Die Untersuchung zeigte aber bald, dafs genannte Säuren unter sich nicht homolog seien. Sie gehören vielmehr drei verschiedenen Reihen an, die zu einander parallel sind.

Zur Lösung dieser Frage dienten Evern-, Erythrin- und Usninsäure. Da ich bei der Darstellung der Erythrinsäure auch etwas Roccellsäure erhielt, über diese Säure aber verschiedene Ansichten herrschen, so schien eine Untersuchung derselben nicht überflüssig zu sein. Dasselbe gilt von den anderen in folgender Mittheilung abgehandelten Stoffen.

Evernsäure.

Rochleder und Heldt fanden in der Evernia prunastri Lecanorsäure, Stenhouse Evernsäure. Stenhouse meint, dafs den deutschen Chemikern (Rochleder und Heldt) eine andere Flechte als Evernia zur Untersuchung vorgelegen hätte.

Ich untersuchte Evernia prunastri aus der Gegend von Dresden, Göttingen und Greifswald, und fand stets Evernsäure, wenn gleich in wechselnden Mengen. So waren aus circa 50 Pfund Evernia, in hiesiger (Greifswalder) Gegend gesammelt, nur ein paar Gramm Evernsäure darzustellen.

Bei der Darstellung der fraglichen Säure befolgte ich Stenhouse's Verfahren. Die durch verdünnte Kalkmilch erhaltene gelbe Lösung wurde, nachdem sie filtrirt worden war, mit Salzsäure angesäuert, der weifse Niederschlag mit kochendem verdünntem Alkohol extrahirt und dadurch die Säure von anderen Substanzen getrennt, oder es wurde der Niederschlag getrocknet und aus der trockenen Masse die Evernsäure mittelst Aether extrahirt. Nach Verdunstung des Aethers im Wasserbade blieb eine grünlichweifse Krystallmasse als Rückstand, die durch Auflösen in erwärmtem Alkohol und Behandlung mit Thierkohle leicht farblos zu erhalten war.

0,2055 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben bei 100° kein Wasser ab und lieferten bei der Verbrennung 0,464 Grm. C_2O_4 und 0,097 Grm. HO.

	$C_{34}H_{16}O_{14}$		Versuch
C_{34}	204	61,44	61,5
H_{16}	16	4,82	5,2
O_{14}	112	33,74	—
	332	100,00.	

Die Evernsäure bildet weifse kugelige Krystallaggregate, die bei etwa 164° C. schmelzen. Brom wird von der Evernsäure leicht absorbirt.

Baryumsalz. — Die Säure wurde mit Barytwasser zerrieben, durch die Lösung Kohlensäure geleitet und der Niederschlag mit verdünntem erwärmtem Alkohol behandelt. Bei der Verdunstung der filtrirten Lösung über Schwefelsäure schied sich allmälig das evernsaure Baryum in kleinen schweren Krystallaggregaten ab.

Stenhouse fand für das bei 100° getrocknete Salz die Formel $C_{34}H_{15}BaO_{14} + HO$, zu welcher auch meine Baryumbestimmung führt.

0,0680 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,0193 Grm. $S_2Ba_2O_8$.

$C_{34}H_{15}BaO_{14} + HO$		Versuch	Stenhouse fand:	
Ba	16,78 pC.	16,7 pC.	16,47	16,44 pC.

Everninsäure.

Wird die Evernia mit Wasser ausgekocht, die schwach saure Flüssigkeit bis auf ein kleines Volumen abgedampft, die rückständige Lösung von abgeschiedenen braunen Substanzen befreit und hierauf mit Salzsäure versetzt, so entsteht eine milchige Trübung. Nach einiger Zeit klärt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung eines krystallinischen braunen Sedimentes, bestehend aus unreiner Everninsäure. Dieselbe wurde gesammelt, wiederholt aus kochendem verdünntem Weingeist umkrystallisirt, endlich in Ammoniak gelöst und die schwach erwärmte Lösung mit Thierkohle entfärbt. Die Säure wurde dann durch HCl abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisirt.

Diese Darstellung der Everninsäure gelingt nur dann, wenn die Flechte viel Evernsäure enthält.

Die Everninsäure bildet sich ferner, wie Stenhouse bereits zeigte, beim Kochen der Evernsäure mit Baryt. Dabei scheidet sich kohlensaures Baryum ab, während das everninsaure Baryum in Lösung bleibt. Essigsäure bewirkt in der bräunlichen Lösung einen krystallinischen Niederschlag von Everninsäure, die durch Auflösen in Alkohol und Behandlung mit Thierkohle farblos zu erhalten ist.

0,2100 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,4535 Grm. C_2O_4 und 0,1065 Grm. HO.

	$C_{18}H_{10}O_8$		Versuch
C_{18}	108	59,34	58,9
H_{10}	10	5,49	5,6
O_8	64	35,17	—
	182	100,00.	

Die Säure bildet der Benzoësäure ähnliche Krystalle, die bei 157° schmelzen, über diese Temperatur erhitzt ein farbloses Sublimat unter Verbreitung eines erstickenden Geruches ausgeben. Sie krystallisirt frei von Krystallwasser, ist in kaltem Wasser kaum löslich, leicht löslich in kochendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten desselben oft in langen platten Nadeln ab. Die Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Sie schmeckt schwach sauer und röthet blaues Lackmuspapier.

In Aether und Alkohol löst sich die Säure leicht, weniger leicht in kochendem Benzin. Concentrirte Schwefelsäure nimmt sie leicht auf und färbt sich damit nach einiger Zeit bräunlich. Von rauchender Schwefelsäure wird sie unter Braunfärbung gelöst; beim Erhitzen tritt Verkohlung und Entwickelung von schwefliger Säure ein. Verdünnte Salpetersäure greift die Säure in der Kälte kaum an; concentrirte Salpetersäure verändert sie jedoch allmälig, besonders leicht wenn das Gemisch erwärmt wird. Man erhält eine bräunlichgelbe Lösung, die sich auf Zusatz von kaltem Wasser trübt und allmälig Krystalle absetzt. Letztere bestehen aus einer neuen Säure. Zu ihrer Darstellung übergiefse man Everninsäure mit dem etwa 10fachen Gewichte concentrirter reiner Salpetersäure und erwärme das Gemisch gelinde. Es löst sich die organische Säure allmälig auf, während sich viel salpetrige Säure entwickelt. Sobald die Lösung erfolgt ist, wird die Flüssigkeit mit kaltem Wasser abgekühlt, mit Natriumcarbonat neutralisirt, die gelbe neutrale oder schwach basische Lösung im Wasserbade zur Trockene gebracht und der gelbe Rückstand mit Alkohol ausgekocht. Die gelbe alkoholische Lösung wird von dem ungelösten Natronsalpeter abfiltrirt, das Filtrat durch Destillation vom gröfsten Theile des Alkohols befreit und die rückständige Flüssigkeit kalt gestellt. Es scheidet sich dann eine amorphe Substanz in geringer Menge

ab, die man zu entfernen hat. Das Filtrat davon wird mit etwas Salpetersäure angesäuert, wodurch eine milchige Trübung entsteht. Nach einigen Stunden klärt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung blafsgelber Nadeln. Das Filtrat hiervon giebt mit essigsaurem Blei einen weifsen krystallinischen Niederschlag, bestehend aus oxalsaurem Blei.

0,293 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,3035 Grm. Bleisulfat.

	$C_4Pb_2O_8$	Versuch
Pb_2	70,2 pC.	70,1 pC.

Die Oxalsäure wurde überdiefs aus dem Bleisalze abgeschieden und an Kalk gebunden. Das Calciumsalz war in Essigsäure unlöslich.

Wurde die vom oxalsauren Blei abfiltrirte Lösung mit Ammoniak neutralisirt, so schieden sich gelbe bleihaltige Flocken aus; beim Uebersättigen mit Ammoniak entstand aber ein dunkelgelber amorpher Niederschlag in reichlicher Menge, der 76,9 pC. Pb enthielt und ein Gemenge verschiedener Substanzen zu sein schien.

Die erwähnten blafsgelben Krystalle, welche sich bei der Zersetzung der Everninsäure durch Salpetersäure in nur geringer Menge bilden, haben die gröfste Aehnlichkeit mit Styphninsäure, unterscheiden sich aber in einigen Punkten wesentlich von ihr.

Ich nenne diese neue Säure *Evernitinsäure.* Sie bildet haardünne blafsgelbe, oft mehrere Zoll lange Prismen, oder (aus ihren in Wasser löslichen Salzen durch Salzsäure abgeschieden) ein weifses krystallinisches Pulver. Sie löst sich schwer in kaltem Wasser; Wasser von 25° nimmt 0,10 bis 0,12 pC. der Säure auf. In kochendem Wasser ist sie leichter löslich; beim Erkalten trübt sich die Lösung, indem sich die Säure in kleinen Oeltröpfchen abscheidet, welche sich bald in dünne Prismen umwandeln. Die kalte wässerige Lösung reagirt nicht sauer, schmeckt jedoch adstringirend, ist gelb ge-

färbt und färbt auch die Haut gelb. In Alkohol ist die Evernitinsäure leicht löslich; die Lösung reagirt deutlich sauer. Sie ist ferner in Aether, Salpetersäure, Natronlauge und Kalkwasser löslich. Beim Erhitzen schmilzt sie und verkohlt in höherer Temperatur; schnell erhitzt verpufft sie schwach, unter Zurücklassung von Kohle.

Die Zusammensetzung der Säure wurde aus ihrem Kaliumsalz ermittelt; das mir zu Gebote stehende Material reichte aber nicht hin, die Formel sicher festzustellen.

Kaliumsalz. — Die Säure wurde in Kalilauge gelöst und die Lösung mit Kohlensäure gesättigt, wobei sich das evernitinsaure Kalium zum gröfsten Theile abschied. Die im Wasserbade concentrirte Lösung gab noch mehr davon. Die Krystallmasse wurde mit kaltem Wasser von dem kohlensauren Kalium befreit und dann an der Luft getrocknet.

0,251 Grm. lieferten hierauf im Exsiccator 0,0170 Grm. Wasser.

0,0755 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen 0,0365 Grm. $S_2K_2O_8$.

0,1480 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0,1555 Grm. Kohlensäure und 0,0380 Grm. Wasser.

Nimmt man an, die Substanz habe noch Krystallwasser enthalten, so lassen sich zwei Formeln ableiten, mit denen die gefundenen Zahlen ziemlich gut passen :

	$C_{18}H_6(NO_4)_2K_2O_8 + 3\,HO$	$C_{18}H_7(NO_4)_3K_2O_4 + HO$	Versuch
C	28,79	29,00	28,6 pC.
H	2,66	2,12	2,8 „
K	20,88	21,05	21,7 „
	$C_{18}H_6(NO_4)_2K_2O_8 + 6\,HO$	$C_{18}H_7(NO_4)_3K_2O_4 + 4\,HO$	
3 HO	6,78	6,76	6,7 pC.

Zufolge der grofsen Aehnlichkeit, welche die Säure mit der Styphninsäure zeigt, ziehe ich die letztere Formel der ersteren vor.

Das Kaliumsalz bildet orangerothe Nadeln, die in Wasser und in Alkohol mit gelber Farbe löslich sind, beim Erhitzen heftig verpuffen und durch erhitzte concentrirte Schwefelsäure

verkohlt werden. Die wässerige Lösung reagirt neutral und giebt mit neutralem und basisch-essigsaurem Blei gelbe amorphe Niederschläge.

Baryumsalz. — Das mit Essigsäure angesäuerte Natriumsalz giebt mit essigsaurem Baryum sogleich keinen Niederschlag. Nach einiger Zeit scheiden sich lange bräunlichgelbe Nadeln des Baryumsalzes ab, die beim Erhitzen äufserst heftig verpuffen und eine kohlige Masse zurücklassen.

Bleisalze. — Je nachdem man ein in Wasser lösliches evernitinsaures Salz in saurer, neutraler oder basischer Lösung mit essigsaurem Blei zusammenbringt, entstehen verschiedene Salze. Das aus schwach essig- oder salpetersaurer Lösung erhaltene Salz besteht aus bräunlichgelben, meist sternförmig gruppirten Nadeln, die beim Erhitzen heftig explodiren. Von letzterer Substanz lieferten nach dem Trocknen bei 100° 0,1865 Grm. 0,082 Grm. Bleisulfat, das ist 30,0 pC. Pb.

Aufser Everninsäure und Kohlensäure bildet sich beim Kochen der Evernsäure mit Baryt noch eine süfsschmeckende Substanz (nach Stenhouse Orcin), wovon bislang eine Analyse nicht ausgeführt zu sein scheint.

Die von der Everninsäure abfiltrirte Lösung (s. S. 299) wurde im Wasserbade abgedampft und der Rückstand mit Aether extrahirt. Der Aether hinterliefs nach seiner Verdunstung einen braunen Syrup, der nach mehreren Wochen Krystalle lieferte. Dieselben wurden von der Mutterlauge abgepreſst und einige Male aus wenig Wasser umkrystallisirt, worauf die Verbindung in farblosen Nadeln erhalten wurde.

0,2355 Grm. der lufttrockenen Substanz gaben 0,5115 Grm. C_2O_4 und 0,1530 Grm. HO.

Diese Zahlen stimmen mit den für das zweifach-gewässerte Orcin verlangten überein :

	$C_{14}H_6O_4$ + 2 HO		Versuch
C_{14}	84	59,17	59,2
H_{10}	10	7,04	7,2
O_6	48	33,79	—
	142	100,00.	

Extrahirt man die Evernia prunastri mit verdünnter Natronlauge und kocht dann die Flechte mit Salzsäure aus, so nimmt diese eine unbeträchtliche Menge oxalsaures Calcium auf. Die Oxalsäure findet sich fertig gebildet in der Flechte vor.

Erythrin (Erythrinsäure).

Heeren stellte zuerst aus Roccella tinctoria und angeblich aus Lecanora tartarea ein Chromogen dar, das er Erythrin nannte. Schunck bezeichnete die Erythrin liefernde Flechte mit Roccella tinctoria var. fuciformis und änderte den Namen Erythrin in Erythrinsäure ab, den auch Stenhouse beibehielt; nur wies letzterer Chemiker nach, dafs Schunck nicht Roccella tinctoria var. fuciformis, sondern die Angolaflechte Roccella Montagneï untersucht habe.

Ich erhielt Lecanora tartarea aus Dresden und fand sie als eine verkümmerte Art der Angolaflechte, die mir aus Chemnitz zukam. Aufserdem bezog ich eine Flechte aus Dortrecht, die man Roccella tinctoria nannte. Die Chemnitzer Flechte war von einer eben angekommenen Ladung aus Lissabon und daselbst von Angola importirt. Sie war identisch mit der Roccella tinctoria aus Dortrecht. Die Flechte ist indefs keine der angeführten Species, sondern, wie die Herren Professoren Münter und Laurer fanden, Roccella fuciformis (Ach.), die also unter verschiedenen Namen in den Handel kommt.

Für das Chromogen der Roccella fuciformis behalte ich den von Heeren zuerst gebrauchten Namen „Erythrin“ bei,

da es kaum die Eigenschaften einer Säure besitzt. Seine Zusammensetzung wurde von Stenhouse richtig ermittelt. Aus Stenhouse's Zahlen leitete Strecker die Formeln $C_{40}H_{22}O_{20}$ und $C_{28}H_{15}O_{14}$ ab, wovon die letztere bislang unbeachtet geblieben ist. Bei meiner Untersuchung des Erythrins stellten sich aber einige kleine Differenzen mit der Formel $C_{40}H_{22}O_{20}$ heraus, die jedoch wegfallen, wenn man die Formel $C_{56}H_{30}O_{28}$ (= 2 $C_{28}H_{15}O_{14}$) annimmt.

Die Abscheidung des Erythrins aus der Flechte geschah mittelst Kalkmilch. Beim Uebersättigen der klaren gelben Lösung mit Salzsäure entstand ein weifser gallertartiger Niederschlag von Erythrin. Um ganz reines Erythrin zu gewinnen ist es vortheilhafter, die Lösung mit Kohlensäure zu behandeln. *) Dadurch wird aller Kalk und alles Erythrin gefällt. Der Niederschlag wird mit Alkohol gelinde erwärmt und die Lösung nach ihrer Behandlung mit Thierkohle und Filtration mit so viel heifsem Wasser versetzt, dafs eine bleibende Trübung entsteht. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Erythrin krystallinisch und fast vollständig ab.

0,349 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0,688 Grm. C_2O_4 und 0,1715 Grm. HO.

	Berechnet nach $C_{56}H_{34}O_{28}$		Versuch
C_{56}	336	53,67	53,7
H_{34}	34	5,43	5,4
O_{28}	256	40,90	—
	626	100,00.	

0,223 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,462 Grm. C_2O_4 und 0,110 Grm. HO.

	Theorie		Versuch	Stenhouse fand:			Schunck fand:	
C_{56}	336	56,95	56,9	56,84	56,94	57,14	58,78	58,70
H_{30}	30	5,08	5,4	5,56	5,33	5,63	5,20	5,55
O_{28}	224	37,97	—	—	—	—	—	—
	590	100,00.						

*) Alle diese Operationen müssen rasch beendet sein, da sich sonst das Erythrin verändern möchte.

Das lufttrockene Erythrin unterscheidet sich von dem bei 100° getrockneten durch 4 HO, die bei 100° leicht, nur partiell bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure entweichen.

I. 0,535 Grm. lufttrockenes Erythrin gaben a) über Schwefelsäure 0,0230 Grm. und dann b) bei 100° 0,0075 Grm., in Summa 0,0305 Grm. Wasser ab.

II. 0,271 Grm. lufttrockenes Erythrin gaben a) über Schwefelsäure 0,0115 Grm. und b) bei 100° 0,0040 Grm., zusammen 0,0155 Grm. Wasser ab.

III. 0,401 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz lieferte bei 95° 0,006 Grm. Wasser.

	$\underbrace{C_{56}H_{30}O_{28} + 4\ HO}$	Versuch I.	II.
4 HO	5,75 pC.	5,6	5,7 pC.

				Versuch I.	II.
$C_{56}H_{30}O_{28} + 4\ HO$	über Schwefelsäure	3 HO	= 4,31	4,3	4,2 pC.
verliert	dann bei 100°	1 HO	= 1,44	1,3	1,4 pC.

Die im Exsiccator getrocknete Verbindung ist mithin nach der Formel $C_{56}H_{30}O_{28} + HO$ zusammengesetzt:

	Versuch		
Berechnung für Krystallwasser	Ib.	IIb.	III.
1 HO = 1,50	1,4	1,4	1,5 pC.

Das durch Kohlensäure gefällte Erythrin schmilzt bei 137° zu einer farblosen Flüssigkeit, ohne beim Erkalten wieder krystallinisch zu erstarren. Bei 200° ist die Schmelze noch farblos, bräunt sich aber wenige Grade darüber erhitzt. Die Zersetzung, welche das Erythrin bis 200° erleidet, ist nur unbedeutend und giebt sich durch die Entwickelung von kleinen Mengen Kohlensäure kund.

Es bildet weifse mikrokrystallinische kugelige Massen, die sich in Alkohol leicht, ziemlich schwer in Aether lösen. Die alkoholische Lösung reagirt neutral und giebt mit wenig Eisenchlorid eine purpurviolette Färbung, die durch mehr Eisenchlorid in eine braunrothe übergeht. Concentrirte Schwefelsäure löst das Erythrin in der Kälte; Wasser schei-

det es daraus wieder ab. Beim Erhitzen der Lösung tritt Verkohlung ein und es entwickelt sich schweflige Säure. Es wird von concentrirter Salpetersäure ebenfalls gelöst, doch tritt sehr leicht Zersetzung ein, die von Entwickelung salpetriger Säure begleitet ist. Wenn man aber die Salpetersäure hinreichend kalt hält, so tritt eine solche Metamorphose nicht ein: es bildet sich eine gelbe Substanz, welche durch Wasser fällbar und in Alkohol löslich ist. Beim Verdunsten des Alkohols hinterbleiben amorphe gelbe Flocken und hellere, anscheinend krystallinische Massen. Oxalsäure hatte sich dann noch nicht gebildet. Von kochender Salzsäure wird das Erythrin auch gelöst.

Verbindungen des Erythrins. — Das Erythrin löst sich leicht in kalter Kali- und Natronlauge und wird daraus in den ersten Minuten durch Kohlensäure gefällt. In Wasser suspendirtes Erythrin mit Kalkhydrat oder Magnesia zusammen angerührt bildet basisch-reagirende Lösungen, die durch Kohlensäure vollständig gefällt werden. Läst man jedoch diese Lösungen ein oder zwei Tage stehen, so geben sie dann mit Salzsäure keinen oder kaum merkliche Niederschläge von Erythrin. Frisch bereitete Lösung von Magnesia-Erythrin giebt mit neutralem essigsaurem Blei einen weifsen amorphen Niederschlag. Derselbe wurde gesammelt, anfangs mit Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen, wodurch man etwas beigemengtes Erythrin entfernte.

Der sich allmälig röthlich färbende Niederschlag wurde über Schwefelsäure getrocknet.

0,2130 Grm. trockener Substanz gaben bei 100° 0,0070 Grm. Wasser ab und lieferten nach dem Verbrennen und Befeuchten mit Schwefelsäure 0,125 Grm. $S_3Pb_3O_8$.

Diese Bestimmungen führen zur Formel $C_{56}H_{30}Pb_4O_{32} = C_{56}H_{26}Pb_4O_{28} + 4\ HO$.

	Berechnung		Versuch
C_{56}	336	32,31	—
H_{30}	30	2,89	—
Pb_4	414,8	40,00	40,1
O_{32}	256	24,80	—
	1036,8	100,00.	
4 HO	36	3,47	3,2

Zersetzungen des Erythrins. — Wenn man nach Stenhouse Erythrinkalk erhitzt, so bildet sich eine gewisse Quantität Kohlensäure, ferner Pikroerythrin und etwas Erythrolinsäure, die von Anderen für Orsellinsäure gehalten worden ist. Nach einigen Chemikern soll die Zersetzung nach der Gleichung :

$$\underset{\text{Erythrin}}{C_{40}H_{22}O_{20}} + 2\,HO = \underset{\text{Pikroerythrin}}{C_{24}H_{16}O_{14}} + \underset{\text{Orsellinsäure}}{C_{16}H_8O_8}$$

stattfinden.

Der Erythrinkalk zersetzt sich in kurzer Zeit bei etwa 80° C. Ich erhitzte die Lösung so lange, bis eine Zunahme des Calciumcarbonates nicht mehr statt fand. Die Flüssigkeit gab hierauf auch mit Säuren keinen Niederschlag. Aus einem Theile der Flüssigkeit wurde der Kalk mittelst Kohlensäure gefällt; in der abfiltrirten Lösung entstand durch Oxalsäure eine kaum merkliche Trübung, wonach sich bei der Zersetzung des Erythrins unter diesen Umständen keine Säure bildet, deren Calciumsalz in Wasser löslich ist.

Hierauf wurde Erythrinkalk bei der angegebenen Temperatur so lange erhitzt, bis sich etwa $^3/_4$ des sich überhaupt bildenden Calciumcarbonates ausgeschieden hatten. Säuren bewirkten dann in der Lösung einen bräunlich-weifsen Niederschlag, der nach der Reinigung in weifsen krystallinischen Massen erhalten wurde. Dieselbe Substanz erhielt man, als Erythrinkalk bis zur beginnenden Abscheidung von kohlensaurem Calcium erhitzt wurde. Man erhält diese Verbindung ferner, wenn man feuchtes Erythrin in wenig warmer Kali- oder Natronlauge löst und die Lösung nach kurzer Zeit mit

Säuren fällt, oder endlich, wenn man Erythrin aus kochender verdünnter Salzsäure umkrystallisirt.

Die erhaltene Substanz wurde durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt.

0,212 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,441 Grm. C_2O_4 und 0,1045 Grm. HO.

	$C_{56}H_{30}O_{28}$		Versuch
C_{56}	336	56,95	56,7
H_{30}	30	5,08	5,4
O_{28}	224	37,97	—
	590	100,00.	

Diese Substanz gleicht im Aeufsern vollkommen dem durch C_2O_4 gefällten Erythrin, enthält auch wie dieses 4 Aequivalent Krystallwasser und schmilzt bei 137°, wobei sie sich unter heftiger Kohlensäureentwickelung zersetzt und dadurch von dem durch Kohlensäure gefällten Erythrin unterscheidet. Die Atome des weiter oben abgehandelten Erythrins sind gewissermafsen durch die Behandlung mit Kalk, Natron u. s. w. aufgelockert worden.

Frisch gefälltes und in Wasser suspendirtes Erythrin wurde mit einem Ueberschusse von Chlor behandelt. Es bildete sich eine gelbe harzige Materie von chlorähnlichem Geruche, während sich ein grofser Theil des flockigen Erythrins löste. Die ungelöste und mechanisch vom Harz möglichst befreite flockige Substanz wurde wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, konnte aber trotzdem von dem erwähnten riechenden Princip nicht ganz befreit werden. Sie war fast reines chlorfreies Erythrin (gefunden 56,1 pC. C und 5,4 pC. H). — Brom scheidet aus in kochendem Wasser gelöstem Erythrin eine gelbe harzige Masse ab. Uebergiefst man Erythrin mit wasserhaltigem Aether und bringt dazu tropfenweise Brom, bis es nicht mehr verschwindet und das Erythrin sich gelöst hat, so erhält man nach dem Verdunsten des Aethers das *Quadribromerythrin*. Durch Aussüfsen mit

Weingeist befreit man es von noch anhängender Bromwasserstoffsäure.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz :

0,2375 Grm. gaben 0,3220 Grm. C_2O_4 und 0,0660 Grm. HO.

0,2990 Grm. gaben 0,2475 Grm. AgBr.

	$C_{56}H_{26}Br_4O_{28}$		Versuch
C_{56}	336	37,08	36,9
H_{26}	26	2,87	3,0
Br_4	320	35,32	35,2
O_{28}	224	24,73	—
	906	100,00.	

Bestimmung des Krystallwassers in der lufttrockenen Verbindung :

I. 0,6235 Grm. gaben a) über Schwefelsäure 0,0170 Grm., dann b) bei 100° 0,0070 Grm., in Summa 0,0240 Grm. Wasser ab.

II. 0,2560 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 100° 0,010 Grm. HO ab.

	$C_{56}H_{26}Br_4O_{28} + 4HO$	Versuch I.	II.
4 HO	3,81	3,8	3,9 pC.
Davon entweichen über SO_3 3 HO	2,85	2,7 pC.	
entweicht der Rest = HO bei 100°	0,96	1,1 pC.	

Das Quadribromerythrin bildet kugelige weifse Krystallaggregate, löslich in Alkohol, wenig löslich in kaltem Aether. Die alkoholische Lösung reagirt sauer und giebt mit essigsaurem Blei (in Alkohol gelöst) einen weifsen amorphen Niederschlag. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich. Etwas über 100° erhitzt backt es zusammen, schmilzt jedoch erst bei etwa 139° zu einer farblosen schaumigen Masse. In höherer Temperatur entwickelt es saure Dämpfe und verbrennt mit schwach grün gesäumter, leuchtender Flamme. Die alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid purpurviolett, durch mehr Fe_2Cl_3 braunroth gefärbt. Unterchlorigsaures Natrium färbt es vorübergehend blutroth. Von kochendem Alkohol wird es ziemlich schnell zersetzt, wobei sich haupt-

sächlich gebromtes Pikroerythrin und zweifach-gebromtes orsellinsaures Aethyl bilden.

Orsellinsäure.

Scharfgetrocknetes Erythrin entwickelt mit wenig Natronlauge gekocht unter heftigem Schäumen Kohlensäure und man erhält durch Fällen der sauren Lösung mit Salz- oder Essigsäure einen krystallinischen Niederschlag, meist ein Gemenge von (β) Erythrin und Orsellinsäure. Man kann sich hiervon leicht durch die Wasserbestimmung der lufttrockenen Substanz überzeugen, wobei man Zahlen erhält, die höher sind als 5,7, das ist die für Erythrin berechnete Wassermenge. Einmal gelang mir die Ueberführung des Erythrins in Orsellinsäure ziemlich leicht. Das aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Product schmolz und schäumte nicht bei 137°, ein sicheres Zeichen für die Abwesenheit von Erythrin. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem warmem Alkohol und Behandlung mit Thierkohle wurde die Verbindung farblos erhalten.

0,2350 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0,4505 Grm. C_2O_4 und 0,1175 Grm. HO.

0,2680 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 100° 0,0260 Grm. HO ab.
0,2210 „ „ „ „ „ „ 0,0215 „ „ „

	$C_{16}H_8O_8 + 2\,HO$		Versuch
C_{16}	96	51,61	52,2
H_{10}	10	5,38	5,5
O_{10}	80	43,01	—
	186	100,00.	

0,2305 Grm. bei 100° getrockneter Verbindung gaben 0,4845 Grm. C_2O_4 und 0,1060 Grm. HO.

	$C_{16}H_8O_8$		Versuch	Stenhouse fand:	
C_{16}	96	57,14	57,3	57,99	57,90
H_8	8	4,76	5,1	5,25	5,08
O_8	64	38,10	—	—	—
	168	100,00.			

Die Orsellinsäure bildet aus Alkohol krystallisirt farblose krystallinische Massen, oder aus Essigsäure krystallisirt sternförmig gruppirte Nadeln. Die Lösung der Säure reagirt sauer und giebt mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung einen weifsen amorphen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine purpurviolette Färbung, welche durch Essigsäure, Weinsäure, Salzsäure und Schwefelsäure aufgehoben, durch Salmiak nicht verändert wird. Die Orsellinsäure schmilzt bei 176° und zerfällt hierbei unter heftigem Schäumen in Kohlensäure und Orcin, nach folgender Gleichung :

$$C_{16}H_8O_8 = C_2O_4 + C_{14}H_8O_4.$$

Brom wird von der Orsellinsäure leicht ohne Gasententwickelung absorbirt. Da indefs ein beträchtlicher Ueberschufs an Brom angewendet worden war, so liefs sich das krystallinische Product von einer gleichzeitig gebildeten harzigen Substanz äufserst schwer befreien. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, endlich aus kochender verdünnter Essigsäure wurde die Verbindung frei von der harzigen Substanz erhalten und bildete dann dünne röthlich-weifse Prismen. Sie lösten sich in Kali mit dunkelvioletter Farbe, welche durch Zusatz von Wasser braun wurde. Demzufolge war die Verbindung keine gebromte Orsellinsäure, sondern ein gebromtes Orcin, das im Laufe der verschiedenen Operationen aus einer gebromten Orsellinsäure entstanden sein mochte.

0,174 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0,1475 Grm. C_2O_4 und 0,032 Grm. HO.

Diese Zahlen führen zur Formel des Tribromorcins :

	berechnet	gefunden
C_{14}	23,27	23,1
H_5	1,39	2,0
Br_3	66,47	—
O_4	8,87	—
	100,00.	

Das Tribromorcin enthält kein Krystallwasser. Es schmilzt bei 98° zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. In höherer Temperatur liefert es ein farbloses Destillat, das beim Erkalten theilweise zu farblosen Krystallen erstarrt.

Der Bildung des Tribromorcins ist jedenfalls die Bildung einer dreifach-gebromten Orsellinsäure vorausgegangen.

Zersetzung des Erythrins durch Alkohol. Orsellinsaures Aethyl. — Die Bildung des orsellinsauren Aethyls erfolgt ziemlich leicht, wenn man Erythrin mit dem zehnfachen Gewichte Alkohol übergiefst und das Gemisch einige Zeit kocht. Zur Zersetzung von 80 bis 90 Grm. Erythrin genügte sechsstündiges Kochen, wobei man Sorge trug, dafs der abdestillirende Alkohol fortwährend zurückflofs. Nach der Zersetzung wurde ein grofser Theil Alkohol abdestillirt und die rückständige braungefärbte Lösung, nachdem sie von einigen Unreinigkeiten durch Filtration befreit worden war, mit dem dreifachen Volumen kochenden Wassers vermischt. Beim Erkalten erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, die auf ein Filtrum gebracht mit ganz verdünntem Weingeist ausgewaschen wurde. Die Mutterlauge enthielt noch Spuren von orsellinsaurem Aethyl gelöst. Um diese kleine Quantität Aether noch zu gewinnen, wurde die von den Krystallen abgelaufene Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz abgedampft. Nach einiger Zeit erstarrte die Masse krystallinisch. Man nahm sie zwischen Papier und prefste die braune Mutterlauge ab, trocknete die Masse und schüttelte sie mit Aether. Dieser löst den Orsellinsäureäther leicht auf. Die ätherische Lösung wurde im Wasserbade vom Aether befreit und der Rückstand mit kochendem Wasser behandelt, welches beim Erkalten den Orsellinsäureäther in kleinen Krystalllamellen ausschied.

Der Orsellinsäureäther ist jetzt noch gefärbt; durch Umkrystallisiren aus verdünntem kochendem Alkohol oder kochender Essigsäure und Behandlung mit Thierkohle wird er leicht farblos erhalten.

0,392 Grm. Erythrin gaben nach dieser Methode 0,136 Grm. Aether, entsprechend 34,8 pC. Hätte sich aus 1 Mol. Erythrin 1 Mol. Aether gebildet, so mufsten 33,2 pC. gefunden werden.

0,207 Grm. bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0,465 Grm. C_2O_4 und 0,120 Grm. HO.

	$C_{20}H_{12}O_8$	$= C_{16}H_7(C_4H_5)O_8$	Versuch
C_{20}	120	61,23	61,2
H_{12}	12	6,13	6,4
O_8	64	32,64	—
	196	100,00.	

Der Aether bildet dünne Blättchen und solide spröde Nadeln. Letztere erreichten in einem Falle eine Länge von mindestens zwei Zoll. Er löst sich leicht in heifsen Säuren, besonders in Essigsäure und scheidet sich daraus beim Erkalten meist in dünnen Blättchen ab. Von Salpetersäure, Brom und Chlor wird er lebhaft angegriffen, kaum von Jod. Der Aether mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt liefert keine krystallinische, etwa dem Chinon entsprechende Substanz. Kocht man den Aether mit Kalkmilch, so bleibt derselbe in dem Unlöslichen und ist daraus nicht durch Alkohol zu extrahiren. Salzsäure zersetzt die unlösliche Verbindung, wobei der Aether unverändert abgeschieden wird. Sodalösung nimmt beim Kochen beträchtliche Mengen des Aethylsalzes auf und scheidet es beim Erkalten zum Theil wieder aus. In der Mutterlauge bleibt ein grofser Theil Aether gelöst, der durch Salzsäure krystallinisch gefällt wird.

Das orsellinsaure Aethyl schmilzt bei 132° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei 127°,5 krystallinisch erstarrt.

Kane fand den Schmelzpunkt des Aethers zu 104°, was wohl darin seinen Grund haben mag, dafs Kane nicht reine Substanz zu seinen Versuchen verwendete.

Bichlororsellinsaures Aethyl. — Das Aethylsalz $C_{20}H_{12}O_8$ wird in Aether gelöst, die Lösung über Wasser gegossen und in das letztere Chlor geleitet. Allmälig verschwindet der Aether und das Aethylsalz scheidet sich (vielleicht schon gechlort) fein zertheilt aus. Das Einleiten von Chlor wird so lange fortgesetzt, bis die Masse stark nach Chlor riecht, was in der Regel sehr bald einzutreten pflegt. Die weifse krystallinische Masse wird hierauf aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

0,2085 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,3435 Grm. C_2O_4 und 0,0725 Grm. HO.

0,2190 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,2355 Grm. AgCl.

	$C_{16}H_5Cl_2(C_4H_5)O_8$		Versuch
C_{20}	120	45,28	44,9
H_{10}	10	3,77	3,8
Cl_2	71	26,79	26,6
O_8	64	24,16	—
	265	100,00.	

Das bichlororsellinsaure Aethyl bildet haardünne weifse seideglänzende Prismen. Es ist in kaltem Alkohol äufserst schwer löslich, leicht löslich in kochendem Alkohol, löslich in Aether, schwer löslich in Ammoniak, ziemlich leicht löslich in Natronlauge. Von Salpetersäure wird es zunächst in ein blafsgelbes Oel übergeführt. Die alkoholische Lösung reagirt schwach sauer und giebt mit alkoholischer Bleizuckerlösung keinen Niederschlag. Unterchlorigsaures Natrium färbt es vorübergehend blutroth. Es schmilzt bei 162° zu einer farblosen Flüssigkeit und erstarrt bei 159°,5 krystallinisch. Die Verbindung enthält kein Krystallwasser.

Bibromorsellinsaures Aethyl. — Orsellinsaures Aethyl wird mit Aether übergossen und hierzu so lange tropfenweise Brom gebracht, bis der Aether durch Brom gefärbt erscheint. Stellt man nun die Flüssigkeit an einen kalten Ort, so scheidet sich der gröfste Theil des gebromten Orsellin-

säureäthers meist gelb gefärbt aus. Man reinigt ihn durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle.

Die Verbindung enthält kein Krystallwasser. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

I. 0,208 Grm. lieferten 0,258 Grm. C_2O_4 und 0,0585 Grm. HO. 0,2505 Grm. lieferten 0,266 Grm. AgBr.

II. 0,308 Grm. lieferten 0,329 Grm. AgBr.

	$C_{16}H_5Br_2(C_4H_5)O_8$		Versuch I.	Versuch II.
C_{20}	120	33,89	33,8	—
H_{10}	10	2,82	3,1	—
Br_2	160	45,19	45,1	45,4
O_8	64	18,10	—	—
	354	100,00.		

Das bibromorsellinsaure Aethyl bildet weifse dünne Prismen, welche bei 144° zur farblosen Flüssigkeit schmelzen. Die Erstarrungstemperatur ist 138°. Es löst sich schwer in kaltem Alkohol, leicht in kochendem Alkohol und ist daraus sehr schön krystallisirt zu erhalten. Es löst sich ferner in Aether und kochender Essigsäure, aus letzterer sich beim Erkalten in haardünnen Prismen abscheidend. Von Ammoniak wird es in der Kälte ziemlich schwer, leicht in der Wärme gelöst, ohne davon wesentlich angegriffen zu werden. Natron wirkt ähnlich wie Ammoniak. Barytwasser zersetzt es bei längerem Kochen, wobei man kohlensaures Baryum und eine dunkelbraune Lösung erhält. Der ungebundene Baryt wurde durch Kohlensäure entfernt und die braune Flüssigkeit im Wasserbade concentrirt. Man erhielt kein Orcin. Nach einiger Zeit schieden sich ein paar sphärische Krystallgruppen aus, die beim Erhitzen verkohlten und Baryt enthielten. Schwefligsaure Alkalien greifen den gebromten Aether nicht an. Salpetersäure verwandelt das bibromorsellinsaure Aethyl beim Erwärmen unter Entwickelung von salpetriger Säure in ein blafsgelbes Oel. Unterchlorigsaures Natrium färbt es

blutroth; durch einen Ueberschufs des ersteren wird die Farbe in eine blafsgelbe übergeführt. Die alkoholische Lösung reagirt sauer. Sie lieferte mit alkoholischer Bleizuckerlösung einen weifsen amorphen Niederschlag, der mit Alkohol und dann mit Wasser ausgewaschen, endlich bei 100° getrocknet wurde. Dann bildet dieses Salz eine weifse harte Masse, die beim Zerreiben ein weifses Pulver liefert. Dasselbe löst sich in kochender Essigsäure; aus der erkaltenden Lösung scheiden sich zarte Krystalle des unveränderten Aethers ab.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Verbindung gaben folgende Zahlen :

0,272 Grm. gaben 0,2145 Grm. C_2O_4 und 0,0410 Grm. HO.

0,222 Grm. gaben 0,1200 Grm. $S_2Pb_2O_8$.

	$C_{20}H_8Br_2Pb_2O_8$		Versuch
C_{20}	120	21,45	21,5
H_8	8	1,43	1,6
Br_2	160	28,60	—
Pb_2	207,4	37,07	36,9
O_8	64	11,45	—
	559,4	100,00.	

Aus der ätherischen Mutterlauge, welche man bei der Darstellung des gebromten Aethylsalzes erhielt, wurde der gröfste Theil des Aethers durch Destillation entfernt und zu dem Rückstande etwas Alkohol gesetzt. Es schied sich ein gelbes Oel ab, das sich nach einigen Tagen theilweise in Krystalle umwandelte. Die Masse wurde auf einen Trichter gebracht, dessen Rohr mit einem lockeren Asbestpfropfen lose verschlossen war. Nach gehörigem Auswaschen der Substanz mit kaltem Alkohol wurde sie zwischen dicken Lagen von Papier gepreſst, wiederholt in kochendem Alkohol gelöst und die Lösung mit Thierkohle behandelt, konnte aber trotzdem nicht farblos erhalten werden, so dafs ich glauben möchte, man habe es mit einer Modification des bibromorsellinsauren Aethyls zu thun.

0,2075 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben beim Verbrennen 0,059 Grm. HO. (Die Kohlenstoffbestimmung ging verloren.)
0,224 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,238 Grm. AgBr.

	$C_{20}H_{10}Br_2O_8$	Versuch
C	33,89	—
H	2,82	3,1
Br	45,19	45,2
O	18,10	—
	100,00.	

Die Substanz bildet citrongelbe Prismen von bromähnlichem Geruche. Der Schmelz- und Erstarrungspunkt liegt bei etwa 136°. Im übrigen gleicht diese Verbindung ganz dem zweifach-gebromten Aether.

Verhalten von Salpetersäure zu dem orsellinsauren Aethyl. — Marx*) will gefunden haben, dafs sich der Orsellinsäureäther unverändert in Salpetersäure löse. Uebergiefst man den Aether mit Salpetersäure, so färbt sich dieselbe schon in der Kälte gelb, viel mehr, wenn man die Lösung erwärmt. Die Reaction ist in letzterem Falle ziemlich heftig; es entwickeln sich beträchtliche Mengen Gase und im Rückstande hat man dann hauptsächlich Oxalsäure. Ist die Zersetzung noch nicht weit genug vorgeschritten, so erhält man aufser Oxalsäure eine harzige Substanz. Die Darstellung der letzteren gelingt am besten, wenn man den mit concentrirter Salpetersäure befeuchteten Aether auf etwa 60° erwärmt. Der Aether verwandelt sich dann unter Entwickelung von wenig salpetriger Säure in eine gelbe taigige Masse. Setzt man zu der wieder kalt gewordenen Substanz viel concentrirte Salpetersäure und erwärmt abermals gelinde, so tritt sehr bald heftige Gasentwickelung ein und man kann sicher sein, dafs in der Lösung kein unveränderter Aether mehr vorhanden ist. Durch Eingiefsen von kaltem Wasser wird die Einwirkung der Salpetersäure sistirt und man erhält eine gelbe

*) Schweigger's Journal LX, 127.

trübe Flüssigkeit, welche sich erst nach einigen Tagen klärt. Das Ausgeschiedene, anscheinend amorph, wird in kochendem verdünntem Alkohol gelöst. Die Flüssigkeit trübt sich beim Erkalten und bleibt einige Tag milchig, klärt sich alsdann unter Abscheidung kleiner Krystalle. Sie sind mit einer dunkelgelben klebrigen Substanz gemengt, von welcher sie durch Behandlung mit verdünnter kochender Essigsäure getrennt werden, welche hauptsächlich die Krystalle löst und beim Erkalten erst farblose, später durch eine intensiv färbende Materie gelb gefärbte Krystalle abscheidet. Man löste sie nochmals in Essigsäure und erhielt sie wieder citrongelb gefärbt. Die Krystalle verpuffen beim Erhitzen nicht und scheinen demnach keine Nitroverbindung zu sein (also keinen Stickstoff zu enthalten), schmelzen bei etwa 60° zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt; die alkoholische Lösung reagirt neutral, wird von Fe_2Cl_3 braunroth gefärbt und von essigsaurem Blei nicht gefällt. Unterchlorigsaures Natrium erzeugt mit der Substanz eine blutrothe Färbung.

Die Analyse von 0,114 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz gab 0,2000 Grm. C_2O_4 und 0,0540 Grm. HO. Unter der Voraussetzung, die Substanz habe keinen Stickstoff enthalten, ist aus diesen Zahlen die übrigens rein empirische Formel $C_{16}H_{10}O_{12}$ abzuleiten.

		Theorie	Versuch
C_{16}	96	47,52	47,7
H_{10}	10	4,95	5,2
O_{12}	96	47,53	—
	202	100,00.	

Kane's Telerythrin, das angeblich durch langsame Oxydation des Orsellinsäureäthers erhalten wurde, scheint mit eben beschriebener Verbindung in einigem Zusammenhange zu stehen. Aus Kane's Zahlen läfst sich nämlich die Formel $C_{16}H_8O_{14}$ ableiten, welche sich von der Formel $C_{16}H_{10}O_{12}$ um $-2\,H$ und $+2\,O$ unterscheidet.

	$C_{16}H_8O_{14}$	Kane fand :	
C	44,44	44,13	44,66 pC.
H	3,70	3,77	3,65 pC.

Pikroerythrin.

Im unreinen Zustande wurde diese Substanz zuerst von Heeren (Erythrinbitter), dann von Kane (Amarythrin) beschrieben. Sie bildet sich :

1) bei der Zersetzung des Erythrins durch Alkohol (oder durch Kochen des alkoholischen Flechtenextractes — Heeren, Kane —);

2) bei der Zersetzung des Erythrins durch Basen, namentlich Kalk, Baryt.

Die im Wasserbade abgedampfte Mutterlauge vom orsellinsauren Aethyl (siehe S. 313) erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch. Die Krystalle werden zwischen Papier von der braunen Mutterlauge abgepreſst und im trockenen Zustande mit Aether geschüttelt, der beigemengtes Aethylsalz und etwas Pikroerythrin aufnimmt, welche nach der Entfernung des Aethers leicht durch kochendes Wasser getrennt werden. In der Lösung ist alsdann die kleine Menge Pikroerythrin, welche sich im Aether löste (kein Orcin). Die Flüssigkeit wurde concentrirt und die sich nach einiger Zeit abscheidenden Krystalle von der Mutterlauge getrennt, mit der im Aether nahezu unlöslichen Masse vereinigt, in kochendem Wasser gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Die an einen kalten Ort gestellte Lösung erstarrt bald zu haufenförmigen weiſsen Krystallmassen, welche durch nochmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser rein erhalten werden.

Zersetzt man das Erythrin durch Kalk, so erhält man aufser Pikroerythrin Orcin und eine braune harzige Substanz, deren Trennung am besten durch Aether erreicht wird. Auch beim Kochen des Erythrins mit Alkohol bildet sich trotz der

indifferenten Natur des Alkohols eine braune Substanz, doch ist das Pikroerythrin viel leichter rein darzustellen, als das nach 2) bereitete.

I. 0,219 Grm. nach 1) dargestellt und bei 100° getrocknet gaben 0,4235 Grm. C_2O_4 und 0,121 Grm. HO.

II. 0,230 Grm. nach 2) dargestellt und bei 100° getrocknet lieferten 0,4445 Grm. C_2O_4 und 0,1285 Grm. HO.

	Berechnet nach $C_{24}H_{16}O_{14}$		Versuch I.	Versuch II.
C_{24}	144	52,94	52,7	52,7
H_{16}	16	5,88	6,1	6,2
O_{14}	112	41,18	—	—
	272	100,00.		

Das Pikroerythrin reagirt schwach sauer, giebt mit essigsaurem Blei keinen, mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung in der Wärme und Kälte amorphe Niederschläge. Seine wässerige Lösung übt keine Wirkung auf das polarisirte Licht aus. Bei 158° schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten nicht krystallisirt. Durch Eisenchlorid wird die wässerige Lösung purpurviolett gefärbt; die Farbe wird von Säuren aufgehoben, von Salmiak nicht verändert. Eisenchlorid in alkalischer Weinsteinlösung gelöst giebt mit Pikroerythrin keine Farbenerscheinung. Die Fehling'sche Kupferlösung wird durch Pikroerythrin nicht reducirt.

Das Pikroerythrin scheidet sich meist in haufenförmigen Krystallmassen ab und ist dann wasserfrei. Zuweilen bilden sich hübsche sternförmig gruppirte Nadeln, die an der Luft ziemlich leicht verwittern. 0,241 Grm. der Nadeln, welche allerdings nicht ganz frei von der wasserleeren Verbindung waren, lieferten bei 100° 0,0125 Grm. = 5,0 pC. Wasser. $C_{24}H_{16}O_{14} + 2\,HO$ verlangt für 2 HO 6,20 pC.

Das Pikroerythrin unterscheidet sich vom Salicin um C_2H_2 und ist ferner isomer mit Arbutin. Letzteres spaltet sich in Hydrochinon und Zucker, und da voraussichtlich sich

aus dem Pikroerythrin bei der Spaltung Orcin bilden würde, so war folgende Gleichung denkbar :

$$C_{24}H_{16}O_{14} + 2\,HO = C_{14}H_8O_4 + C_{10}H_{10}O_{12}.$$

Pikroerythrin wurde mit Emulsin sechs Stunden lang bei 40° in Berührung gelassen, allein es fand keine Zersetzung statt.

Wäre es mit dem Salicin zu vergleichen, so hätte man aus demselben mittelst Kalihydrat eine der Salicylsäure entsprechende Säure erhalten müssen.

Kalihydrat wirkte bei 240° heftig auf das Pikroerythrin ein. Es entwickelte sich unter Schäumen Wasserstoff und die rückständige Schmelze enthielt nach beendigter Reaction Essigsäure, Kohlensäure, Orcin und in geringen Mengen ein rothbraunes Harz. Die Zersetzung erfolgte hauptsächlich nach der Gleichung :

$$C_{24}H_{16}O_{14} + 2\,KHO_2 = C_2K_2O_6 + C_{14}H_8O_4 + 2\,C_4H_4O_4 + 2\,H.$$

Hiernach ist das Pikroerythrin mit Salicin eben so wenig homolog, als Arbutin.

Bibrompikroerythrin. — Pikroerythrin wurde mit Aether übergossen und hierzu so lange Brom in kleinen Portionen gebracht, bis es nicht mehr absorbirt wurde. Das Pikroerythrin löste sich in Folge schwacher Erwärmung auf und nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein blafsgelber Syrup, der mehrmals mit Wasser erwärmt wurde, bis er keine Bromwasserstoffsäure mehr abgab. Die so gereinigte amorphe Substanz wurde endlich bei 100° getrocknet.

0,6285 Grm. gaben 0,7605 Grm. C_2O_4 und 0,192 Grm. HO.

	$C_{24}H_{14}Br_2O_{14}$		Versuch
C_{24}	144	33,48	33,0
H_{14}	14	3,26	3,3
Br_2	160	37,02	—
O_{14}	112	26,24	—
	430	100,00.	

Das Bibrompikroerythrin bildet trocken einen blafsgelben Firnifs, leichtlöslich in Alkohol und Aether, schwerlöslich in kochendem Wasser. Beim Erkalten der letzteren Lösung scheidet es sich in kleinen Oeltröpfchen wieder ab. Es schmeckt pfefferartig brennend, röthet Lackmuspapier und giebt mit alkoholischer Bleizuckerlösung einen gelblich-weifsen amorphen Niederschlag. Eisenchlorid färbt die Lösung purpurviolett, unterchlorigsaures Natrium vorübergehend dunkelroth.

Beim Erhitzen wird es dünnflüssig, schäumt hierauf und verbrennt mit leuchtender grüngesäumter Flamme, unter Zurücklassung einer leicht verbrennlichen Kohle.

Durch Kalkhydrat wird es beim Kochen zersetzt. Die dunkelbraune Lösung hinterliefs bei ihrer Verdunstung eine braune halbkrystallinische Masse.

Orcin.

Das Orcin ist bekanntlich ein Spaltungsproduct der Orsellinsäure. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung :

$$C_{16}H_8O_8 = C_2O_4 + C_{14}H_8O_4.$$

Man kann wohl von allen den Körpern, welche Orcin liefern, annehmen, dafs sie unter geeigneten Umständen Orsellinsäure liefern, z. B. :

$C_{24}H_{16}O_{14} + 2\,HO$	=	$C_8H_{10}O_8$	+	$C_{16}H_8O_8$
Pikroerythrin		Erythroglycin		Orsellinsäure
$C_{24}H_{14}Br_2O_{14} + 2\,HO$	=	$C_8H_{10}O_8$	+	$C_{16}H_6Br_2O_8$
Bibrompikroerythrin		Erythroglycin		Bibromorsellinsäure.

Die Analyse des wasserhaltigen Orcins $C_{14}H_8O_4 + 2\,HO$ wurde weiter oben mitgetheilt. Dasselbe schmilzt bei 58°.

Hinsichtlich der Constitution des Orcins ist man sehr im Unklaren. Berthelot glaubt, dafs es sich mit Säuren verbinden könne. Er stellte angeblich eine Verbindung von Stearinsäure und Orcin dar; die dafür gebrachten Beweise

sind aber keinesweges genügend, zumal da eine Analyse der Verbindung (?) nicht ausgeführt wurde.

Von kalter concentrirter Salpetersäure wird es in der Kälte mit blutrother Farbe gelöst. Schwaches Erwärmen der Lösung genügt, um eine heftige Gasentwickelung hervorzurufen. Setzt man zur Lösung von Orcin in kalter Salpetersäure Wasser, so erhält man einen rothen amorphen Niederschlag. Das Filtrat giebt mit überschüssigem Ammoniak eine kirschrothe Lösung, welche durch Chlorcalcium nicht gefällt wird, also noch keine Oxalsäure enthält. Der rothe amorphe Niederschlag war in Ammoniak mit schön kirschrother Farbe löslich.

Bringt man getrocknetes Orcin in kleinen Portionen zu wasserfreier Schwefelsäure, so entsteht ein Geräusch wie wenn man Wasser hinzubrächte. Ein grofser Theil des Orcins wird verkohlt, ein anderer verbindet sich jedoch mit der Schwefelsäure zu einer sog. gepaarten Säure. Zu ihrer Darstellung genügt es aber schon, dafs man das Orcin in viel concentrirter Schwefelsäure löst und die Lösung auf 60 bis 80° erwärmt, wobei man eine schwarze Flüssigkeit erhält. Das Gemisch wird nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, in der Kälte mit kohlensaurem Blei gesättigt und die bleihaltige filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade rasch abgedampft. Die concentrirte Flüssigkeit erstarrt nach kurzer Zeit krystallinisch. Die Masse, hauptsächlich aus Orcin bestehend, wird zur Entfernung des Orcins wiederholt mit Aether digerirt, endlich das darin Ungelöste in kochendem Wasser gelöst, die Lösung in der Wärme mit kohlensaurem Blei behandelt und die neutralisirte kochend heifse Lösung filtrirt. Das Filtrat trübt sich beim Erkalten und scheidet anscheinend ein amorphes Pulver ab. Nach einigen Stunden aber bilden sich schöne Krystalle von basisch-orcinbischwefel-

saurem Blei. Sie lassen sich leicht durch Abspülen mit kaltem Wasser von der pulverförmigen Substanz trennen.

Die Krystalle wurden an der Luft getrocknet, wobei sie etwas von ihrem Glanze verloren: Dann gaben :

I. 0,1400 Grm. bei 100° 0,0140 Grm. Wasser ab.

II. 0,2130 „ „ „ 0,0215 „ „ „

0,126 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,1045 Grm. $S_2Pb_2O_8$.

0,190 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,082 Grm. C_2O_4 und 0,0215 Grm. HO.

Formel für die bei 100° getrocknete Verbindung :

$$C_{14}H_8Pb_4S_4O_{20} = C_{14}H_6Pb_2S_4O_{16} + 2\,PbHO_2.$$

	Theorie		Versuch
C_{14}	84	11,49	11,7
H_8	8	1,09	1,2
Pb_4	414,8	56,75	56,6
S_4	64	8,75	—
O_{20}	160	22,02	—
	730,8	100,00.	

	Lufttrocken : $C_{14}H_6Pb_2S_4O_{16} + 2\,PbHO_2 + 9\,HO$	Versuch I.	Versuch II.
9 HO	9,97	10,0	10,1 pC.

Die Krystalle, rectanguläre längliche Blättchen von bräunlicher Farbe und prächtigem Perlmutterglanze, werden in kochendem Wasser opak und lösen sich nur in Spuren, leicht aber, wenn man Essigsäure dazubringt. Das Salz zersetzt sich erst in ziemlich hoher Temperatur, wobei viel Kohle abgeschieden wird, die sehr schwer verbrennlich ist.

Die Mutterlauge von diesen Krystallen schied bei ihrer Verdunstung im Exsiccator ein weifses sandiges Pulver ab, welches mit Alkohol ausgewaschen und dann an der Luft getrocknet wurde, wobei es sich nicht veränderte.

0,2065 Grm. der lufttrockenen Verbindung gaben 0,0995 Grm. C_2O_4 und 0,0390 Grm. HO.

0,1745 Grm. gaben bei 110° 0,0137 Grm. Wasser ab. Das Salz wurde mit kohlensaurem Kalium zersetzt und das abgeschiedene kohlensaure Blei als schwefelsaures bestimmt. Erhalten wurden 0,118 Grm. Das Filtrat hiervon wurde mit reinem

chlorsaurem Kalium abgedampft und der Rückstand geglüht. Derselbe lieferte 0,137 Grm. $S_2Ba_2O_8$.

Die lufttrockene Verbindung hat demnach die Formel :

$$C_{14}H_{12}Pb_3S_4O_{24} = C_{14}H_6Pb_3S_4O_{16} + PbHO_2 + 6\,HO.$$

	Theorie		Versuch
C_{14}	84	12,65	13,1
H_{12}	12	1,96	2,1
Pb_3	311,1	46,88	46,2
S_4	64	9,65	10,8
O_{24}	192	28,91	—
	644,1	100,00.	
6 HO	54	8,13	7,8.

Es bildet mikroscopische farblose Prismen, in kochendem Wasser, wie es scheint, unter Abscheidung eines basischeren Salzes löslich. Die Lösung reducirt bei längerem Kochen Silberlösung. Von Eisenchlorid wird sie ähnlich gefärbt wie die Lösung der Orsellinsäure.

Das Salz ist eben so schwer verbrennlich, wie das zuvor beschriebene.

Die Mutterlauge von dem zweiten Bleisalze enthält noch viel Blei gelöst; sie ist bräunlich-gelb gefärbt und trocknet im Exsiccator zu einer amorphen spröden Masse ein, die an Aether noch etwas Orcin abgiebt. Sie zerfliefst an der Luft; bei 100° zersetzt sie sich und ist dann in Wasser nicht mehr vollständig löslich. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Analyse Schwefel, 34,4 pC. Pb, 22,9 pC. C und 2,7 pC. H.

Von Eisenchlorid wird die Lösung dieser Substanz purpurviolett gefärbt.

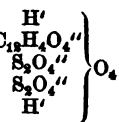
Das Baryumsalz der Orcinbischwefelsäure ist ziemlich schwierig zu erhalten, da seine Lösung sich beim Abdampfen bräunt. Im reinen Zustande bildet es farblose, in Wasser leicht, in Alkohol schwerer lösliche kleine Prismen. Die Lösung wird durch Eisenchlorid purpurviolett gefärbt. Beim

Erhitzen zersetzt es sich unter Abscheidung einer schwer verbrennlichen Kohle.

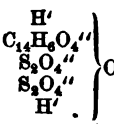
Die Orcinbischwefelsäure schliefst sich so der Bisulfohydrochinonsäure an, dafs man glauben könnte, diese Säuren seien unter sich homolog :

Bisulfohydrochinonsäure $= C_{12}H_6S_4O_{16}$
Orcinbischwefelsäure $= C_{14}H_8S_4O_{16}$.

Die rationellen Formeln genannter Säuren sind sich durchaus ähnlich :



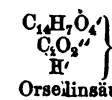
Bisulfohydrochinonsäure



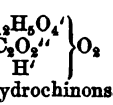
Orcinbischwefelsäure.

Bei der Färbung, welche die Orcinbischwefelsäure mit Eisenchlorid giebt, treten jedoch die rothen Strahlen mehr hervor, während bei der entsprechenden Reaction der Bisulfohydrochinonsäure nur die blauen Strahlen bemerkbar sind. Uebrigens reducirt die letztere Säure Silberlösung weit leichter, als die Orcinbischwefelsäure.

Ferner entspricht die Orcinkohlensäure (Orsellinsäure) hinsichtlich ihrer Constitution vollkommen der Carbohydrochinonsäure :



Orsellinsäure



Carbohydrochinonsäure.

Nur der eine Umstand spricht gegen die Homologie dieser Säuren, dafs nämlich die Zersetzungsproducte, Orcin und Hydrochinon, unter sich nicht homolog sind. Aus ähnlichen Gründen ist die Orsellinsäure auch nicht homolog mit Strecker's Protocatechusäure.

Erythroglycin.

Nach Lamy*) ist Erythroglycin mit Phycit identisch. Lamy hebt hervor, dafs zwei Winkel an Phycitkrystallen

*) Ann. de chim. et de phys. [3] LI, 232.

um nahezu zwei Grad von den entsprechenden Winkeln an Erythroglycinkrystallen abweichen, diese Differenzen aber noch nicht für eine Verschiedenheit beider Substanzen sprächen. Hat Lamy den Schmelzpunkt des Phycites richtig bestimmt (welches ich aber nicht glaube), so ist das Erythroglycin mit Phycit nicht identisch.

Das Erythroglycin schmilzt bei 120° *). Es übt (ebenso wie der Phycit) keine Wirkung auf das polarisirte Licht aus. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht verändert.

Von Kalihydrat wird es bei 220° zersetzt. Unter heftigem Schäumen entwickelt sich Wasserstoffgas und man erhält nach Beendigung der Reaction eine farblose Schmelze, welche das Kaliumsalz *einer* flüchtigen Säure enthält. Dieselbe wurde durch Schwefelsäure abgeschieden und durch Destillation für sich in wässeriger Lösung erhalten. Die Säure, welche alle Eigenschaften der Essigsäure besafs, wurde mit Baryumcarbonat neutralisirt und dieses Salz, um jeden Zweifel zu beseitigen, der Analyse unterworfen.

0,8245 Grm. bei 130° getrockneten Salzes lieferten 0,751 Grm. Baryumsulfat = 53,5 pC. Ba. Essigsaures Baryum $C_4H_3BaO_4$ verlangt 53,76 pC. Ba.

Die Zersetzung, welche das Erythroglycin durch Kalihydrat bei 220° erleidet, erfolgt mithin nach der Gleichung :

$$\underset{\text{Erythroglycin}}{C_8H_{10}O_8} = \underset{\text{Essigsäure.}}{2\,C_4H_4O_4} + 2\,H$$

Von den Verbindungen des Erythroglycins ist aufser Nitroerythroglycin $C_8H_6(NO_4)_4O_8$ noch die Erythroglycitartrinsäure bekannt, welche nach Berthelot zufolge der Gleichung :

---

*) In Gmelin's Handbuch der organischen Chemie ist der Schmelzpunkt des Phycites zu 120° angegeben. Lamy, von dem diese Angabe herrühren soll, fand jedoch 112° (Ann. de chim. et de phys. [3] XXXV, 129; LI, 232).

$C_{12}H_{15}O_{12}$ + $4\,C_8H_6O_{12}$ − $4\,HO$ = $C_{44}H_{35}O_{56}$
Erythroglycin Weinsäure Erythroglycitartrinsäure

entstehen soll. Diese Formel ist aber insofern falsch, als das Erythroglycin die Formel $C_8H_{10}O_8$ hat, wie aus der Zersetzung des Pikroerythrins hervorgeht:

$C_{24}H_{16}O_{14}$ + $2\,HO'$ = $C_8H_{10}O_8$ + C_2O_4 + $C_{14}H_8O_4$
Pikroerythrin Erythroglycin Orcin.

Vielleicht derivirt die Erythroglycitartrinsäure von 3 Mol. Erythroglycin.

Erythroglycinschwefelsäure. — Die Lösung von einem Theil Erythroglycin in 20 bis 30 Theilen concentrirter Schwefelsäure färbt sich beim Erhitzen auf 60 bis 70° schwärzlich. Nach dem Verdünnen der erkalteten Lösung mit Wasser und Sättigen mit Bleicarbonat erhält man eine Flüssigkeit, welche nach ihrer Verdunstung in gelinder Temperatur, zuletzt über Kalk, erythroglycinschwefelsaures Blei zurückläfst. Das amorphe Salz wurde so lange über Kalk gestellt, bis es nicht mehr an Gewicht abnahm. Es gaben dann bei der Analyse:

0,3410 Grm. Substanz 0,1455 Grm. C_2O_4 und 0,090 Grm. HO.

0,8525 „ „ 0,4440 „ $S_2Pb_2O_8$.

0,3440 „ „ nach Entfernung des Blei's mit Soda und dem Glühen des Rückstandes des verdunsteten Filtrates mit Soda und chlorsaurem Kalium 0,280 Grm. $S_2Ba_2O_8$.

Diese Zahlen führen zur Formel $C_{16}H_{23}Pb_3S_6O_{40}$.

		Theorie	Versuch
C_{16}	96	11,33	11,6
H_{23}	23	2,72	2,9
Pb_3	311,1	35,57	35,6
S_6	96	11,33	11,1
O_{40}	320	39,04	—
	846,1	100,00.	

Wie aus den anderen Verbindungen dieser Säure hervorgeht, enthält das Bleisalz noch 12 Aeq. HO, ist mithin $C_{16}H_{11}Pb_3S_6O_{28}$ + 12 HO. Bei 100° entwichen in ziemlich kurzer Zeit 7,5 pC. HO. Weil sich aber hierbei das Salz

zersetzte und alles Blei als schwefelsaures Salz abschied, wurde das Trocknen unterbrochen.

Das Bleisalz ist in Wasser leicht löslich und reagirt sauer. Trocken bildet es einen zähen gelblichen Syrup, der beim Uebergiefsen mit Alkohol krystallinisch erstarrt. Die kleinen nadelförmigen weifsen Krystalle lösen sich jedoch wieder im Alkohol, wenn die Mischung der feuchten Luft ausgesetzt wird.

0,199 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Krystalle gaben 0,124 Grm. $S_2Pb_2O_8$.

	$C_{16}H_{11}Pb_3S_6O_{28}$	Versuch
3 Pb	42,26	42,6 pC.

Beim Erhitzen des Salzes in nicht zu hoher Temperatur verkohlt es. Die abgeschiedene Kohle ist ziemlich schwer zu verbrennen.

Baryumsalz. — Das Bleisalz wurde mit Schwefelsäure zersetzt und das Filtrat mit kohlensaurem Baryum neutralisirt. Die von dem Unlöslichen abfiltrirte Flüssigkeit hinterliefs nach ihrer Verdunstung in gelinder Wärme, endlich im Exsiccator über Schwefelsäure eine halbkrystallinische Masse, die man mit Alkohol digerirte, wodurch selbe etwas consistenter wurde. Nach Beseitigung des Alkohols, der keinen Baryt enthielt, wurde die Masse über Schwefelsäure gestellt und nach einigen Tagen hart und spröde. Die farblose Substanz lieferte beim Zerreiben ein weifses Pulver.

Das Baryumsalz ist hygroscopisch, in Wasser leicht löslich. Die Lösung reagirt neutral.

In der Wärme schmilzt es und verliert Wasser, später tritt Verkohlung ein, wobei sich schwerverbrennliche Kohle abscheidet.

0,175 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben 0,0935 Grm. C_2O_4 und 0,0520 Grm. HO.

0,248 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz lieferten 0,1230 Grm. $S_2Ba_2O_8$.

	Berechnet nach $C_{16}H_{11}Ba_3S_6O_{28} + 6\,HO$		Versuch
C_{16}	96	13,98	14,5
H_{17}	17	2,47	3,3
Ba_3	205,8	29,96	29,1
S_6	96	13,98	—
O_{34}	272	39,61	—
	686,8	100,00.	

Calciumsalz. — Das Bleisalz wurde mit Oxalsäure zersetzt, das Filtrat vom oxalsauren Blei mit Calciumcarbonat gekocht, die neutrale Lösung filtrirt, das Filtrat in gelinder Temperatur bis auf ein kleines Volumen eingedunstet und der Rückstand im Exsiccator zur Syrupconsistenz gebracht. Die Masse wurde einige Male mit Alkohol gelinde erwärmt, welcher etwas Calciumsalz aufnahm, das ungelöste Calciumsalz vom Alkohol getrennt und über Schwefelsäure getrocknet. Naah mehreren Wochen verwandelte sich der farblose Syrup in eine rissig-spröde Masse, welche leicht zu einem weifsen Pulver zerreibbar war.

An feuchter Luft zerfliefst das Salz ähnlich wie Chlorcalcium. In Wasser ist es leicht, in Alkohol etwas löslich. Die wässerige Lösung reagirt neutral und giebt mit basisch-essigsaurem Blei keinen Niederschlag.

Bei 90° kann das weifse Pulver, wie es scheint, kurze Zeit erhitzt werden, ohne dafs Zersetzung eintritt, bei 105° aber schmilzt es und scheidet Gyps ab, aufserdem entwickeln sich 6 Aeq. HO. Die Schmelze ist nur an einzelnen Stellen bräunlich gefärbt; beim Uebergiefsen der Schmelze mit Wasser erhält man eine gelbliche schwach saure Lösung, in der Gyps suspendirt ist.

0,3425 Grm. bei 70° getrocknet gaben 0,2325 Grm. C_2O_4 und 0,107 Grm. HO.

0,240 Grm. bei 60° getrockneter Substanz lieferten 0,091 Grm. $S_2Ca_2O_8$.

0,293 Grm. bei 60° getrockneter Substanz gaben bei 115° 0,0290 Grm. HO und nach dem Verbrennen 0,1095 Grm. $S_2Ca_2O_8$.

	Berechnet nach $C_{16}H_{11}Ca_3S_6O_{28} + 6\,HO$		Versuch	
C_{16}	96	17,74	18,5	—
H_{17}	17	3,14	3,4	—
Ca_3	60	11,09	11,1	11,0
S_6	96	17,74	—	—
O_{34}	192	50,29	—	—
	541	100,00		
6 HO	54	9,98	—	9,9.

Aus diesen untersuchten Salzen folgt, dafs die Erythroglycinschwefelsäure nach $C_{16}H_{14}S_6O_{28}$ zusammengesetzt ist. Ihre Entstehung erfolgt nach der Gleichung :

$$2\,C_8H_{10}O_8 + 3\,S_2H_2O_8 = C_{16}H_{14}S_6O_{28} + 12\,HO.$$

Die Erythroglycinschwefelsäure unterscheidet sich hinsichtlich ihrer Entstehung wesentlich von der Mannitschwefelsäure $C_{12}H_{14}S_6O_{30}$, welche durch directe Vereinigung von $C_{12}H_{14}O_{12}$ und $3\,S_2O_6$ entsteht.

Hingegen schliefst sich die Erythroglycinschwefelsäure den zusammengesetzten Aethern an. Bei diesen werden für jedes eintretende Säureradical 2 HO resp. 4 HO abgeschieden, wie aus folgenden Beispielen ersichtlich ist :

$$C_4H_6O_2 + C_4H_4O_4 = C_8H_8O_4 + 2\,HO$$
$$2\,C_4H_6O_2 + S_2H_2O_8 = C_8H_{10}S_2O_8 + 4\,HO.$$

Roccellsäure.

Diese von Heeren entdeckte Säure ist bislang noch keiner genügenden Untersuchung unterworfen worden. Liebig leitete aus einer Analyse für die Säure die Formel $C_{16}H_{16}O_4 = 4(C_4H_4)O$, Kane aus Heeren's Data die Formel $C_{26}H_{24}O_6$ und Schunck aus mehreren Analysen $C_{24}H_{23}O_6$ ab. Von Strecker wurde die Roccellsäure mit den Gallensäuren, von Anderen mit Fett verglichen. W. Knop meint, die Roccellsäure habe eine ähnliche Constitution wie die Gerbsäure und Gallussäure. Die von ihm für wahrscheinlich gehaltene Formel ist $C_{22}H_{22}O_5$. Gerhardt trennt die Roccellsäure von

den Farbstoff liefernden Substanzen der Flechten; er bringt für sie die Formel $C_{24}H_{22}O_6$ in Vorschlag.

Die Darstellung der Roccellsäure aus *Roccella fuciformis* geschah auf verschiedene Weise.

1) Die Flechte wurde in einem Verdrängungsapparat mit Aether eine halbe Stunde in Berührung gelassen, der Aether hierauf abgelassen, im Wasserbade abdestillirt und von Neuem auf die Flechte gegossen, wodurch man weniger eine frische Extraction, als vielmehr Verdrängung der bereits gesättigten Lösung erzielte. Der Aether konnte defshalb nach einigen Minuten bereits abgezogen, abdestillirt und abermals aufgegossen werden. Ein vierter Aufguſs war nicht lohnend.

Der Aether hinterläſst bei seiner Destillation im Wasserbade eine grünlich-weiſse Krystallmasse. Dieselbe wurde in möglichst wenig kochender Boraxlösung gelöst, welche sich des eintretenden Schäumens wegen in einem geräumigen Gefäſse befinden muſs. Die kochend heiſs filtrirte Lösung schied beim Erkalten fast weiſse Roccellsäure ab. Die Mutterlauge enthielt neben Orcin (herrührend von einer kleinen Quantität Erythrin) beträchtliche Mengen Roccellsäure, die mit Salzsäure ausgefällt wurde. Diese grüngefärbte Masse wurde abermals in möglichst wenig kochender Boraxlösung gelöst und die beim Erkalten sich nahezu farblos ausscheidende Säure gesammelt. Die Mutterlauge wurde wie die von der ersten Fraction behandelt. Im Ganzen wurden vier Fractionen erhalten, die zufolge der Schmelzpunktsbestimmungen unter sich übereinstimmten. Die auf diese Weise erhaltene Roccellsäure bildet wohl nach dem Trocknen eine weiſse Masse, löst sich jedoch in Alkalien noch mit gelblicher Farbe.

Sie wurde in Aether gelöst und durch Thierkohle vollständig entfärbt (Analyse I).

Eine zweite Portion wurde in kochender alkoholischer Lösung durch Thierkohle entfärbt und die sich beim Erkalten

der filtrirten Lösung ausscheidende Säure zur Analyse II verwendet.

Endlich wurde die Säure aus kochender Salpetersäure umkrystallisirt (Analyse III).

2) Die Flechte wird mit Kalkmilch extrahirt, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufgekocht, die saure Lösung abgeseiht und die Roccella mit verdünnter Natronlauge erwärmt. Man erhält eine grünlich-braune Lösung, die beim Uebersättigen mit Salzsäure grünliche Flocken fallen läfst. Dieselben werden durch Decantiren ausgewaschen, dann in Wasser vertheilt und durch das erwärmte Gemisch auf kurze Zeit Chlor geleitet, wodurch hauptsächlich die grünen Substanzen verändert werden. Die mit Chlor behandelte Säure wird mit Wasser ausgewaschen und durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle gereinigt.

3) Die Flechte wird mit verdünntem Ammoniak übergossen, die Lösung abgeseiht, filtrirt und mit Chlorcalcium gefällt. (In der Lösung bleibt Erythrin). Der Niederschlag wird mit Salzsäure zersetzt und dann entweder wie unter 2) behandelt, oder man krystallisirt die rohe Roccellsäure aus kochendem Weingeist um, löst sie in etwas Natronlauge, erwärmt die Lösung und leitet so lange Chlor ein, bis die Masse entfärbt ist. Die Lösung wird hierauf mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt.

Bevor man die Roccellsäure aus ihrer alkalischen Lösung durch Säure fällt, ist es gut, die Lösung zu erhitzen. Dann fällt die Roccellsäure krystallinisch nieder und läfst sich leicht auswaschen.

Die lufttrockene Säure wurde vor der Analyse bei 100° getrocknet, wobei kein Verlust stattfand.

I. 0,2180 Grm. gaben 0,5415 Grm. C_2O_4 und 0,209 Grm. HO.

II. 0,2230 „ „ 0,557 „ „ „ 0,214 „ „

III. 0,2060 Grm. gaben 0,513 Grm. C_2O_4 und 0,197 Grm. HO.

Diese Zahlen führen zur Formel $C_{34}H_{32}O_8$.

	Berechnung		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
C_{34}	204	68,00	67,7	68,1	67,9
H_{32}	32	10,66	10,6	10,6	10,6
O_8	64	21,34	—	—	—
	300	100,00.			

Liebig und Schunck erhielten bei der Analyse von Roccellsäure Zahlen, welche von den meinigen etwas abweichen.

	Liebig (1830)	Schunck (1847)
C	66,98 bis 67,09 pC.	66,07 bis 65,83 pC.
H	10,73 „ 10,77 pC.	10,62 „ 10,73 „

Die Roccellsäure bildet weifse Prismen, die unlöslich sind in Wasser, schwerlöslich in kaltem verdünntem Weingeist, leichtlöslich in kaltem und heifsem Alkohol und Aether. Die Lösungen röthen blaues Lackmuspapier.

Benzin löst in der Wärme etwas Säure, scheidet sie aber beim Erkalten zum gröfsten Theile wieder ab. Sie löst sich ferner in Borax, Natriumphosphat, Natriumcarbonat, Natriumroccellat, verdünnter Aetzkalilauge und verdünntem Ammoniak. Die Roccellsäure kann mit alkoholischer Kalilösung stundenlang gekocht werden, ohne dafs Zersetzung eintritt. Wenn man sie mit Kalihydrat erhitzt, so tritt bei 260° beträchtliches Schäumen ein, wobei sich eine Spur öliger Substanz bildet, deren Geruch an die Destillationsproducte der fetten Säuren von hohem Atomgewichte erinnert. Der Rückstand in der Retorte entwickelt beim Uebergiefsen mit Schwefelsäure Bocksgeruch; bei der Destillation der Flüssigkeit wird kein saures Destillat erhalten. Die Schmelze enthält keine Oxalsäure. Die durch Schwefelsäure aus der Kalischmelze abgeschiedene weifse flockige Masse bestand zum gröfsten Theil aus Roccellsäure.

Concentrirte Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure wirken auf die Roccellsäure nicht ein. Rauchende Salpetersäure löst sie beim Kochen unter Entwickelung rother Dämpfe; aus der erkaltenden Lösung krystallisirt der gröfste Theil der Roccellsäure in schönen weifsen Krystallen. Bei fortgesetztem Kochen wird aber die Flechtensäure vollständig verändert; sie scheidet sich dann nicht mehr aus der erkaltenden Flüssigkeit ab, auch ist in der Lösung keine Spur einer krystallisirbaren Substanz (Oxalsäure, Bernsteinsäure) aufzufinden. Die entweichenden Dämpfe riechen stark nach Buttersäure.

Rauchende Schwefelsäure löst unter Bräunung die Roccellsäure; Schwefelsäureanhydrid verkohlt sie ohne Gasentwickelung. Brom wirkt selbst im Sonnenlicht nicht auf die Säure ein. Chlorsaures Kalium und Salzsäure zersetzen erst bei längerem Kochen die Roccellsäure; Chlor wird dabei nicht aufgenommen.

In die Lösung der Roccellsäure in Natron wurde der Strom von vier Bunsen'schen Elementen 3 Stunden lang geleitet, ohne dafs dadurch eine Zersetzung der Roccellsäure bewirkt wurde.

Die Roccellsäure schmilzt bei 132° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei etwa 108° krystallinisch erstarrt. Unter 200° verflüchtigt sich etwas Roccellsäure, ein anderer Theil verwandelt sich in das Anhydrid.

Verbindungen der Roccellsäure. — Die Roccellsäure verbindet sich leicht mit Kali, Natron, Ammoniak, allein diese Salze sind schwierig zu reinigen. Die übrigen Salze sind meist unlöslich in Wasser und Alkohol und können durch wechselseitige Zersetzung von Ammoniumroccellat mit einem Salze des betreffenden Metalles leicht rein erhalten werden.

Kaliumsalz. — Alkoholische Kalilösung nimmt die Roccellsäure sehr leicht auf; beim Abdampfen der Flüssigkeit scheidet sich das Kaliumsalz in fettglänzenden Krystalllamellen aus. Es ist schwer löslich in Kalilauge, leicht löslich in Wasser. Roccellsäure quillt in concentrirter Kalilauge nur auf; beim Verdünnen mit Wasser löst sie sich.

Natriumsalz. — Die Säure verhält sich zu Natronlauge wie zu Kalilauge. Die verdünnte wässerige Lösung giebt beim Vermischen mit concentrirter Natronlauge weifse plattgedrückte Nadeln des Salzes. Wasser, dem etwas Natron zugesetzt ist, löst beim Kochen beträchtliche Mengen Roccellsäure und scheidet einen Theil derselben beim Erkalten krystallinisch ab.

Ammoniumsalz. — Die ammoniakalische Lösung der Säure hinterläfst bei ihrer Verdunstung über Schwefelsäure eine amorphe spröde Masse, die beim Uebergiefsen mit Wasser eine weifse Gallerte abscheidet und eine basisch reagirende Lösung liefert. Das Ammoniumsalz, bereitet durch Behandlung von Ammoniaklösung mit einem Ueberschufs von Roccellsäure in der Kälte, giebt mit den Salzen der schweren Metalle und Erdmetalle meist Niederschläge von Roccellat, dem aber etwas freie Roccellsäure beigemengt ist.

Baryumsalz. — Ammoniakalische Roccellsäurelösung giebt mit Chlorbaryum einen weifsen voluminösen Niederschlag, der bald dicht wird und nach dem Trocknen im Exsiccator Seideglanz besitzt. Das roccellsaure Baryum löst sich in Spuren in kochendem Wasser, ist aber unlöslich in Alkohol, leicht löslich darin, wenn ihm Essigsäure zugefügt ist. Das Salz wurde bei 100° getrocknet. Es gaben dann:

0,2760 Grm. 0,4655 Grm. C_2O_4 und 0,172 Grm. HO.

0,2655 „ 0,1425 „ $S_2Ba_2O_8$.

	Berechnet nach $C_{84}H_{30}Ba_2O_8$		Versuch
C_{84}	204	46,87	46,0
H_{30}	30	6,89	6,9
Ba_2	137,2	31,52	31,5
O_8	64	14,72	—
	435,2	100,00.	

Calciumsalz. — Roccellsaures Ammonium giebt mit Chlorcalcium einen weifsen amorphen Niederschlag. Dieser wurde erst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Bei etwa 160° verliert es Wasser; in höherer Temperatur stöfst es acroleïnartige Dämpfe aus, zuletzt Gase, die mit hellleuchtender Flamme brennen.

0,2475 Grm. Substanz gaben bei ungefähr 160° 0,012 Grm. Wasser und nach dem Verbrennen und Befeuchten mit Schwefelsäure 0,0935 Grm. Calciumsulfat.

	$C_{84}H_{30}Ca_2O_8 + 2\,HO$	Versuch
2 Ca	11,24 pC.	11,1 pC.
2 HO	5,05 „	4,8 „

Magnesiumsalz. — Beim Vermischen des roccellsauren Ammoniums mit schwefelsaurem Magnesium entsteht eine schwache Trübung von freier Roccellsäure. Nach Entfernung dieser resultirt eine klare Lösung, die sich bei 38° unter Abscheidung farbloser Oeltröpfchen milchig trübt. Beim Erkalten klärt sich die Lösung wieder. Diese Erscheinung ist vielleicht durch die folgenden beiden Gleichungen erklärbar:

Zersetzung in der Kälte:

$$C_{84}H_{30}(NH_4)_2O_8 + S_2Mg_2O_8 = C_{84}H_{30}(NH_4)MgO_8 + S_2(NH_4)MgO_8.$$

Zersetzung bei 38°:

$$C_{84}H_{30}(NH_4)MgO_8 + S_2(NH_4)MgO_8 = C_{84}H_{30}Mg_2O_8 + S_2(NH_4)_2O_8.$$

Wird die Lösung längere Zeit gekocht, so resultirt ein bleibender amorpher Niederschlag, welcher aus Roccellsäure zu bestehen scheint.

Zinksalz. — Weifser amorpher Niederschlag, den roccellsaures Ammonium mit essigsaurem Zink giebt. Es ist in

Wasser und Alkohol unlöslich, löst sich in Ammoniak, Salzsäure fällt daraus Roccellsäure.

Bleisalz. — Alkoholische Roccellsäurelösung giebt mit warmer alkoholischer Bleizuckerlösung einen weifsen Niederschlag. Dieser wurde mit Alkohol ausgewaschen, dann im Exsiccator getrocknet. Das Salz ist hierauf pulverig, verliert bei 100° etwas Wasser, backt bei 125° zusammen und verliert von Neuem Wasser, schmilzt in höherer Temperatur und schäumt beim Verbrennen nicht unbeträchtlich. Das Salz wurde vor der Analyse bei 100° getrocknet.

0,290 Grm. gaben 0,336 Grm. C_2O_4 und 0,123 Grm. HO.

0,266 „ „ 0,190 „ $S_2Pb_3O_8$.

Diese Zahlen führen zur Formel eines basischen Salzes: $C_{34}H_{33}Pb_3O_{12}$ = $C_{34}H_{30}Pb_2O_8$ + $PbHO_2$ + 2 HO.

	Berechnung		Versuch
C_{34}	204	31,67	31,6
H_{33}	33	5,12	4,7
Pb_3	311,1	48,30	48,3
O_{12}	96	14,91	—
	644,1	100,00.	

Bei ungefähr 125° geht das Salz unter Wasserverlust in $C_{34}H_{30}Pb_2O_8$ + PbO über. Es gaben nämlich 0,2515 Grm. Salz 0,0095 Grm. Wasser = 3,8 pC. ab; die Formel $C_{34}H_{33}Pb_3O_{12}$ verlangt für 3 HO 4,1 pC.

Silbersalz. — Roccellsaures Ammonium wurde mit salpetersaurem Silber gefällt. Der weifse, bald dicht werdende Niederschlag mufste mit Alkohol ausgekocht werden, um die letzten Reste freier Roccellsäure zu entfernen.

Das roccellsaure Silber bildet trocken eine weifse, am Lichte grau werdende amorphe Masse, welche in hoher Temperatur ein nahezu farbloses Destillat und erstickende weifse Nebel ausgiebt. Es bleibt ein stahlfarbener Rückstand, der noch stärker erhitzt ein braunes Destillat ausgiebt.

I. 0,279 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,1145 Grm. Ag.

II. 0,161 „ „ „ „ „ 0,0670 „ „

	Berechnet nach $C_{34}H_{30}Ag_2O_8$	Versuch I.	Versuch II.
2 Ag	42,02 pC.	41,0	41,6 pC.

Aethylsalz. — Roccellsäure wird in Alkohol gelöst, durch die erwärmte Lösung ein Strom trockener Salzsäure geleitet, nach einigen Stunden der Alkohol entfernt, das sich abscheidende Oel mit verdünnter Sodalösung digerirt, abgehoben, mit Wasser gewaschen und dann über Schwefelsäure getrocknet.

Das Aethylsalz bildet ein blafsgelbes, schwach aromatisch riechendes Oel, das leichter ist als Wasser und darin unlöslich. Es löst sich leicht in Alkohol, schwieriger in Aether, nicht in Ammoniak. Von alkoholischer, sowie wässeriger Ammoniaklösung war es nach monatelanger Berührung, theils in gewöhnlicher Temperatur, theils bei 118°, nicht merklich angegriffen worden.

0,268 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0,698 Grm. C_2O_4 und 0,2725 Grm. HO.

	Berechnet nach $C_{34}H_{30}(C_4H_5)_2O_8$		Versuch
C_{42}	252	70,79	71,0
H_{40}	40	11,24	11,3
O_8	64	17,97	—
	356	100,00.	

Anhydrid. — Wird Roccellsäure im Oelbade bei 220° erhitzt, so destillirt etwas Wasser über. Der Rückstand ist braun gefärbt und enthält neben unveränderter Roccellsäure etwas Roccellsäureanhydrid. Letzteres bildet sich sehr leicht, wenn die Säure einer Temperatur von 280° ausgesetzt wird, doch ist es dann schwer von braunfärbender Materie zu befreien.

Die Schmelze wird hierauf mit verdünnter Sodalösung bis zur schwach basischen Reaction behandelt, die Flüssigkeit mit Aether geschüttelt, der Aether abgehoben und mit

Thierkohle behandelt. Nach Verdunstung der ätherischen filtrirten Lösung bleibt das Anhydrid als Syrup zurück.

0,2215 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,586 Grm. C_2O_4 und 0,2165 Grm. HO.

	Berechnet nach $C_{34}H_{30}O_6$		Versuch
C_{34}	204	72,34	72,0
H_{30}	30	10,64	10,8
O_6	48	17,02	—
	282	100,00.	

Das Roccellsäureanhydrid bildet bei 25° ein farbloses oder schwach gelbliches Oel. Es macht auf Papier Fettflecken, reagirt vollkommen neutral und besitzt Fettgeruch. Es löst sich leicht in Aether, schwer in kaltem, leicht in heifsem Alkohol. Von kochender Natronlauge wird es bald gelöst und in Roccellsäure übergeführt. Ammoniak löst es beim Erwärmen ziemlich leicht; die Lösung gab mit Salzsäure einen weifsen flockigen Niederschlag. Dieser löste sich leicht in Alkohol und hinterblieb nach dessen Verdunstung als gelblicher Syrup, der bald eine salbenartige halbkrystallinische Masse bildete. Dieselbe reagirte sauer, besafs einen öligen brennenden Geschmack und lieferte beim Verbrennen mit Natronkalk 3 pC. N (bezogen auf das bei 100° getrocknete Oel).

Jedenfalls war diese Substanz ein Gemenge von Roccellsäure und Roccellaminsäure, da letztere nach der Formel $C_{34}H_{33}NO_6$ 4,5 pC. N fordert. Aus den Beobachtungen folgt aber, dafs die Roccellaminsäure ein Oel von öligem brennendem Geschmack ist. Diese Eigenschaften besitzt die Roccellsäure nicht.

Die Darstellung von Roccellaminsäure war um so mehr von Interesse, als W. Müller*) aus dem Menschengehirne

*) Diese Annalen CV, 365.

eine Substanz, *Cerebrin* genannt, darstellte, die mit der Roccellaminsäure gleiche Zusammensetzung hat. Die Eigenschaften des Cerebrins stimmen indefs nicht mit denen der Aminsäure überein, so dafs beide Substanzen nur isomer sind.

Roccellphenylamid. — Das Anilid bildet sich, wenn man Roccellsäure mit einem Ueberschufs von Anilin auf 180 bis 200° erhitzt. Es destillirt Wasser und Anilin ab und bleibt ein schwarzer pechartiger Rückstand, welcher, nachdem er mit etwas Alkohol übergossen worden ist, im Laufe einiger Tage theilweise krystallisirt. Die Masse wird auf Fliefspapier gebracht, das die flüssigen Theile aufsaugt und Krystalle des Anilides zurückläfst. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle wird das Anilid in schönen farblosen Blättchen erhalten, die in Wasser unlöslich, leicht löslich in kochendem Alkohol und Aether sind. Ammoniak sowie Salzsäure lösen das Anilid nicht beim Kochen, auch wird es von diesen Substanzen nicht angegriffen. Die neutral reagirende alkoholische Lösung des Anilides giebt mit alkoholischer Bleizuckerlösung keinen Niederschlag. Von unterchlorigsaurem Natrium wird es nicht gefärbt.

Es schmilzt bei 55°,3 zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei 52° theilweise erstarrt. In höherer Temperatur liefert es ein farbloses Destillat ohne Kohlerückstand zu lassen.

0,173 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0,488 Grm. C_2O_4 und 0,154 Grm. HO.

	Berechnet nach $C_{56}H_{42}N_2O_4$		Versuch
C_{56}	348	77,33	76,9
H_{42}	42	9,33	9,8
N_2	28	6,22	—
O_4	32	7,12	—
	450	100,00.	

Die Bildung des Roccellphenylamides erfolgt nach der Gleichung :

$$C_{34}H_{32}O_8 + 2\,C_{12}H_7N = C_{58}H_{42}N_2O_4 + 4\,HO.$$

Die rationelle Formel dieser Verbindung ist :

$$\left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)_2'' \\ C_{34}H_{30}O_4'' \\ H_2''\end{matrix}\right\}N_2.$$

Aus vorstehenden Thatsachen ergiebt sich, dafs die Roccellsäure in die Classe der Säuren $C_{2n}H_{2n-2}O_8$, d. i. in die Oxalsäurereihe gehört. Hat nun die Oxalsäure die rationelle Formel :

$$\left.\begin{matrix}H' \\ C_2O_2'' \\ C_2O_2'' \\ H'\end{matrix}\right\}O_4,$$ die Malonsäure aber $$\left.\begin{matrix}H' \\ C_2O_2'' \\ C_2H_2'' \\ C_2O_2'' \\ H'\end{matrix}\right\}O_4,$$

so mufs selbstverständlich die Roccellsäure die Formel

$$\left.\begin{matrix}H' \\ C_2O_2'' \\ C_{30}H_{30}'' \\ C_2O_2'' \\ H'\end{matrix}\right\}O_4$$

haben. Es wird ferner die Roccellsäure zur Palmitinsäure in demselben Verhältnisse stehen, wie die Sebacylsäure zur Pelargonsäure :

$$\underset{\text{Roccellsäure}}{C_{34}H_{32}O_8} = C_2O_4 + \underset{\text{Palmitinsäure}}{C_{32}H_{32}O_4}$$

$$\underset{\text{Sebacylsäure}}{C_{20}H_{18}O_8} = C_2O_4 + \underset{\text{Pelargonsäure.}}{C_{18}H_{18}O_4}$$

Usninsäuren.

Die Usninsäure wurde in den Varietäten von Usnea florida, Cladonia rangiferina und Ramalina calicaris, ferner in Parmelia furfuracea sicher nachgewiesen, in vielen anderen Flechten wohl nur ihr Vorkommen vermuthet. Hinsichtlich der procentischen Zusammensetzung der Usninsäure gelangte man zu gleichen Zahlen, wie folgende Zusammenstellung ergiebt :

	W. Knop		Rochleder und Heldt			
	Säure aus Usnea florida		Säure aus Cladonia rangiferina		Usnea florida	Stenhouse Säure aus?
C	63,70	63,74	63,25	63,54	63,49	63,49
H	4,85	4,95	4,86	5,09	4,82	5,03

Trotz dieser Uebereinstimmung hat man verschiedene Formeln abzuleiten versucht. Meine Resultate stimmen weder mit denen genannter Chemiker überein, noch führen sie zu einer bislang in Vorschlag gebrachten Formel der Usninsäure. Zudem unterscheide ich eine Alpha-Usninsäure von Beta-Usninsäure.

1. *Alpha-Usninsäure.*

Ramalina calicaris (var. fraxinea und chnaumatica) wurde mit Wasser eingeweicht und hierauf mit verdünnter Kalkmilch behandelt. Die dadurch gewonnene gelbe Lösung trübte sich beim Uebersättigen mit Salzsäure ohne viel Flocken abzuscheiden. Nachdem aber die saure Flüssigkeit kurze Zeit hindurch gekocht worden war, gelang es leicht, die Alpha-Usninsäure zu gewinnen, da selbe bei dieser Operation krystallinisch wurde und sich als Pulver auf dem Boden des Gefäfses ablagerte. Das Ausgeschiedene wurde gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und dann mit Alkohol ausgekocht, wodurch man braune Substanzen entfernte. Das Ungelöste wurde in kochender Essigsäure gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt und filtrirt. Beim Erkalten der Lösung schied sich die Säure in dünnen schwefelgelben Nadeln ab, die vor der Analyse bei 100° getrocknet wurden.

Sie besafs die Eigenschaften, welche Knop von der Usninsäure angab. Den Schmelzpunkt fand ich zu 203°. Knop gab den Schmelzpunkt der Usninsäure zu 200° an.

0,1315 Grm. gaben 0,303 Grm. C_2O_4 und 0,060 Grm. HO. Der Kohlenstoff mufste unter den bei dieser Analyse obwaltenden Umständen etwas zu hoch gefunden werden. Gleichwohl er-

hielt ich weniger Kohlenstoff, als obengenannte Chemiker für die Usninsäure fanden. Ich leite aus meinen Zahlen für die Alpha-Usninsäure die Formel $C_{36}H_{18}O_{14}$ ab.

	Berechnung		Versuch
C_{36}	216	62,42	62,8
H_{18}	18	5,20	5,0
O_{14}	112	32,38	—
	346	100,00.	

Kaliumsalz. — Die rohe Säure wurde mit concentrirter Lösung von Kaliumcarbonat gekocht. Die kochend heifs filtrirte Lösung schied beim Erkalten das Salz fast vollständig ab. Die Mutterlauge wurde abgegossen, das alpha-usninsaure Kalium mit kaltem Wasser abgespült, zwischen Fliefspapier gepreſst, in wenig kochendem Alkohol gelöst und mit Thierkohle behandelt. Die erkaltende filtrirte Flüssigkeit liefert das Salz rein. Es wurde auf ein Filtrum gebracht, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

Es bildet schöne weifse Krystallblätter, die bis 130° alles Krystallwasser verlieren.

0,5555 Grm. lieferten bis 130° 0,0685 Grm. Wasser.

0,2835 Grm. bei 130° getrocknet gaben 0,589 Grm. C_2O_4 und 0,115 Grm. HO.

0,2010 Grm. bei 130° getrocknet gaben 0,0445 Grm. $S_2K_2O_8$.

	$C_{36}H_{17}KO_{14}$ (bei 130°)		Versuch
C_{36}	216	56,22	56,6
H_{17}	17	4,42	4,5
K	39,2	10,20	9,9
O_{14}	112	29,16	—
	384,2	100,00.	

	$C_{36}H_{17}KO_{14} + 6$ HO	Versuch
6 Aeq. Krystallwasser	12,32	12,3 pC.

Von kohlensaurem Ammonium schien die Alpha-Usninsäure beim Kochen nur wenig verändert zu werden. Die unlösliche Masse wurde mit Alkohol gekocht, worin sie erst

vollständig löslich war, als demselben etwas Ammoniak zugesetzt wurde. Beim Verdunsten der Lösung in gelinder Temperatur schied sich nur Alpha-Usninsäure aus.

0,107 Grm. lufttrockener Substanz lieferten 0,244 Grm. C_2O_4 und 0,051 Grm. HO.

	$C_{36}H_{18}O_{14}$	Versuch
C	62,42	62,2
H	5,20	5,3.

Von den bislang bekannten Salzen der Usninsäure ist nur das Kupfersalz analysirt worden, die Zahlen aber, welche Knop hierbei erhielt, führen keineswegs zu der Formel, die Knop für die Usninsäure aufstellt, sie stimmen dagegen sehr gut mit der Formel $C_{36}H_{17}CuO_{14}$ überein.

	Berechnet nach $C_{36}H_{17}CuO_{14}$	Versuch
C	57,34	57,15
H	4,51	4,38
CuO	10,41	10,20.

2. *Beta-Usninsäure.*

Zur Darstellung der Usninsäure empfiehlt Stenhouse die Cladonia rangiferina. Da die Versuche, die Säure aus der Flechte mittelst Kalkmilch zu extrahiren, mehrfach scheiterten, so wurde dieses Extractionsmittel durch verdünnte Natronlauge ersetzt, nachdem zuvor die Flechte mit lauwarmem Wasser abgewaschen worden war. Die braungelbe alkalische Lösung gab mit Salzsäure einen reichlichen Niederschlag. Derselbe wurde einige Male mit kaltem Wasser decantirt, dann auf Leinen gesammelt und in gelinder Wärme schnell getrocknet. Die schwarze trockene Masse bestand zum gröfsten Theil aus Humussubstanzen. Sie wurde zerrieben und mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung im Wasserbade destillirt und zu dem Rückstande Alkohol gebracht, welcher harzige Substanz aufnahm, die Beta-Usninsäure aber zurückliefs.

Die rohe Säure wurde endlich durch Umkrystallisiren aus starkem kochendem Alkohol und Behandlung mit Thierkohle rein erhalten.

Die Säure enthält kein Krystallwasser.

0,205 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,472 Grm. C_2O_4 und 0,098 Grm. HO.

	Berechnet nach $C_{36}H_{18}O_{14}$		Versuch
C_{36}	216	62,42	62,7
H_{18}	18	5,20	5,3
O_{14}	112	32,38	—
	346	100,00.	

Die Beta-Usninsäure ist der Alpha-Usninsäure aufserordentlich ähnlich, schmilzt aber schon bei 175° (Alpha-Usninsäure bei 203°) zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten theilweise erstarrt. In höherer Temperatur giebt sie ein Sublimat, bestehend aus weifsen Blättchen und plattgedrückten Nadeln.

Im übrigen besitzt die Säure die Eigenschaften der Alpha-Usninsäure.

Die Lösungen der Usninsäuren werden durch Eisenchlorid und unterchlorigsaures Natrium nicht gefärbt.

Die Usninsäuren schliefsen sich der Lecanor- und Evernsäure an, sind aber mit diesen nicht homolog, ebensowenig die Evernsäure zu der Lecanorsäure homolog ist. Die Usninsäuren erleiden jedenfalls, wenn gewisse Bedingungen erfüllt sind, eine ähnliche Zersetzung wie die Lecanorsäure. Ich stelle die vermuthete Zersetzung der Usninsäuren im Folgenden mit den Zersetzungen der Evernsäure und Lecanorsäure zusammen:

Usninsäure — Everninsäure
$C_{36}H_{18}O_{14} + 2\,HO = C_{18}H_{10}O_8 + C_{18}H_{10}O_8$

Evernsäure — Everninsäure — Orsellinsäure
$C_{34}H_{16}O_{14} + 2\,HO = C_{18}H_{10}O_8 + C_{16}H_8O_8$

Lecanorsäure — Orsellinsäure
$C_{32}H_{14}O_{14} + 2\,HO = C_{16}H_8O_8 + C_{16}H_8O_8$

Die Bildung von Betaorcin würde ferner aus der Formel $C_{36}H_{18}O_{14}$ abgeleitet werden können :

$$\underset{\text{Usninsäuren}}{C_{36}H_{18}O_{14}} + 2\,HO = 2\,C_2O_4 + \underset{\text{Betaorcin}}{2\,C_{16}H_{10}O_4}$$

$$\underset{\text{Lecanorsäure}}{C_{32}H_{14}O_{14}} + 2\,HO = 2\,C_2O_4 + \underset{\text{Orcin.}}{2\,C_{14}H_8O_4}$$

Auf die Untersuchung der Usninsäure konnte ich wegen Mangel an Material nicht weiter eingehen.

Ich hoffte diese Untersuchungen auch auf Cetrarsäure, Chrysophansäure und Physodin ausdehnen zu können, allein mir fehlt augenblicklich die Zeit, um diese langwierigen Untersuchungen durchzuführen.

Für die Cetrarsäure stellten Knop und Schnedermann die Formel $C_{34}H_{16}O_{15}$ auf, indefs stimmen die Analysen ebensogut mit $C_{36}H_{16}O_{16}$ überein. Besitzt hingegen die Säure ein halb so grofses Atomgewicht, so wäre sie $C_{18}H_8O_8$. Die Salze würden nach $C_{18}H_7MO_8$ zusammengesetzt sein. Man hätte dann vielleicht folgende Reihe von Säuren :

Roccellsäure	$C_{18}H_6O_8$
Cetrarsäure	$C_{18}H_8O_8$
Everninsäure	$C_{18}H_{10}O_8$.

Zu den Säuren mit 8 Aeq. Sauerstoff ist in neuester Zeit auch die Chrysophansäure gekommen; dieselbe soll nach v. Thann *) die Formel $C_{28}H_{10}O_8$ haben. Indefs fand v. Thann diese Formel nur für das Rumicin, welches von vielen Chemikern für identisch mit Chrysophansäure gehalten worden ist. Die Analysen der Chrysophansäure ergaben Rochleder und Heldt 67,96 bis 68,10 pC. C, Schlofsberger und Döpping 68,12 pC. C, also um etwa 1,5 pC. C weniger als die Formel $C_{28}H_{10}O_8$ verlangt. Vor einigen Jah-

*) Diese Annalen CVII, 324.

ren analysirten Warren de la Rue und H. Müller *) die Chrysophansäure (von ihnen Chrysophan genannt) aus Rhabarber; der gefundene Kohlenstoff betrug 68,76 pC., also um 0,7 pC. weniger als die Formel $C_{28}H_{10}O_8$ verlangt. Die Identität der Chrysophansäure und des Rumicins ist also noch zu beweisen.

Die Reactionen der Chrysophansäure deuten an, dafs die Säure sich dem Alizarin, überhaupt den Krappstoffen, anschliefst. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs Schunck bei der Untersuchung des Krapps auch Chrysophansäure oder Rumicin unter den Händen gehabt hat. Ist die Formel der Chrysophansäure $C_{20}H_8O_6$, so würde sich diese Substanz um 2 H vom Alizarin unterscheiden. Ich hoffte die Chrysophansäure durch schmelzendes Kalihydrat in Alizarin überzuführen; diese Operation hatte aber nicht den erwünschten Erfolg, obgleich sich Wasserstoff entwickelte. **)

Verdoppelt man die Formeln der Chrysophansäure und des Alizarins, so könnte damit das Frangulin in Zusammenhang gebracht werden:

$\underset{\text{Alizarin}}{C_{40}H_{12}O_{12}}$ $\underset{\text{Chrysophansäure}}{C_{40}H_{16}O_{12}}$ $\left(\underset{\text{Frangulinsäure}}{C_{40}H_{16}O_{16}}\right)$? $\underset{\text{Frangulin.}}{C_{40}H_{20}O_{20}}$

Die Nitrofrangulinsäure leitet sich von einer Atomengruppe $C_{40}H_{16}O_{16}$ (Frangulinsäure?) ab. Casselmann ***) nimmt zwar 1 Aeq. H mehr in der Nitrofrangulinsäure an, allein die Formel $C_{40}H_{11}X_5O_{16}$ stimmt mindestens ebensogut mit Casselmann's Zahlen überein, als seine daraus abgeleitete Formel:

*) Quart. Journ. of the Chem. Soc. X, 298.

**) Nach Warren de la Rue und Hugo Müller bildet sich hierbei eine Substanz, die ähnlich wie Caprylalkohol riecht. Ich halte diese Substanz für Valerian- oder Capronsäure; der stinkende Geruch entwickelt sich erst dann, wenn die Kalischmelze mit Schwefelsäure übersättigt wird und rührt demzufolge wohl von einer Säure her.

***) Diese Annalen CIV, 77.

	$C_{40}H_{11}X_5O_{16}$	Casselmann fand :		
C	39,4	39,0	38,6	38,6
H	1,8	2,1	1,9	2,0
N	11,5	11,4	11,4	11,4.

Die Salze der Nitrofrangulinsäure sind mithin nach der Formel $C_{40}H_{10}X_5MO_{16}$ zusammengesetzt.

Von Brandes und Leber *) wurde aus dem Rhabarber eine der Chrysophansäure ähnliche Substanz abgeschieden, welche Rhabarbersäure genannt wurde. Dieselbe scheint mit Rochleder's Ruberythrinsäure (und Anderson's Morindin) isomer zu sein.

	Berechnet nach $C_{70}H_{40}O_{40}$	Ruberythrinsäure nach Rochleder	Rhabarbersäure nach Brandes und Leber	
C	53,85	54,54	54,7	53,9
H	5,12	5,16	4,7	4,5.

Rhabarbersaures Baryum :

	Berechnet nach $C_{70}H_{38}Ba_2O_{40}$	Brandes und Leber fanden
C	45,87	43,5
H	4,12	4,2
Ba	15,02	14,9

Der Kohlenstoff fiel bei der Verbrennung des Baryumsalzes jedenfalls defshalb zu niedrig aus, weil Kohlensäure an Baryt gebunden im Verbrennungsrohr zurückblieb. Wäre aller Baryt gesättigt gewesen, so hätten Brandes und Leber 44,8 pC. C gefunden.

Schliefslich sei noch das Physodin erwähnt, welches sich nach Gerding **) der Usninsäure anschliefsen soll. Gerding leitet aus seinen Analysen die Formel $C_{30}H_{11}O_{15}$ für das Physodin ab, die aber unrichtig und vielleicht durch $C_{20}H_{10}O_{14}$ zu ersetzen ist.

---

*) Archiv der Pharmacie, 2. Reihe, XVI, 42.

**) Daselbst CXXXII, 1.

	Berechnet nach		Gerding fand		
	$C_{20}H_{11}O_{15}$	$C_{20}H_{10}O_{14}$	I.	II.	III.
C	47,80	49,61	49,28	49,92	49,84
H	4,38	4,13	4,62	4,62	4,62.

Das Physodin würde dann, ebenso wie die Usninsäure, die Kohlenstoff- und Wasserstoffmolecüle in dem Verhältnifs von 2 : 1 enthalten.

Greifswald, 25. August 1860.

Ueber Dijodessigsäure;

von *W. H. Perkin* und *B. F. Duppa* *).

In einer früheren Mittheilung **) haben wir die Bildung und die Eigenschaften der Jodessigsäure beschrieben; wie man sich erinnert, wurde diese durch die Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Jodkalium auf bromessigsaures Aethyl erhalten, wobei jodessigsaures Aethyl entsteht, das wiederum mit Barytwasser behandelt wurde und jodessigsaures Baryum lieferte, das seinerseits mit Schwefelsäure zersetzt wurde. Wir haben seitdem gefunden, dafs bei entsprechender Behandlung des dibromessigsauren Aethyls Dijodessigsäure entsteht. Wir wollen hier zunächst angeben, in welcher Weise wir diese interessante Säure aus dem dijodessigsauren Aethyl darstellten, dessen Beschreibung wir weiter unten geben.

Das dijodessigsaure Aethyl wird am besten in der Art zersetzt, dafs man es in einer Flasche mit einer kleinen

*) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 1.

**) Diese Annalen CXII, 125.

Quantität Kalkmilch schüttelt, welche letztere man in kleinen Portionen so lange zusetzt, bis der Geruch jener Aetherart nicht länger bemerkbar ist oder bei der Prüfung einer kleinen Menge der Flüssigkeit kein brennender Geschmack mehr empfunden wird. Das Gemenge von Kalkhydrat und der Lösung des neuen Salzes wird filtrirt und das auf dem Filter Bleibende erst mit kaltem, dann mit heifsem Wasser gut ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr bei gelindem Erhitzen mit einem Tropfen saurer salpetersaurer Silberlösung Jodsilber ausscheidet. Die dijodessigsaures Calcium, Kalkhydrat und Alkohol enthaltende Lösung wird dann bei sehr gelinder Wärme eingedampft, bis sie eben zu krystallisiren beginnt. Diefs geschieht, um den vorhandenen Alkohol sich vollständig verflüchtigen zu lassen, welcher sonst die Ausscheidung der Säure beeinträchtigt und aufserdem die Zersetzung derselben begünstigt. Sollten sich in der Flüssigkeit schon einige Krystalle gebildet haben, so sind sie durch Zusatz von etwas Wasser wieder in Lösung zu bringen. Zu der abgekühlten Flüssigkeit wird so viel verdünnte Salzsäure gesetzt (concentrirte Salzsäure zersetzt und löst auch die aus dem Kalksalz freiwerdende Säure), dafs gerade die Dijodessigsäure frei gemacht wird. Diefs wird daran erkannt, dafs bei weiterem Zusatz von etwas Säure zu einem Tropfen der Flüssigkeit auf einem Uhrglas keine weitere Trübung erfolgt. Die milchige Flüssigkeit läfst man nun ruhig stehen, wo die Säure sich als undeutliche Krystallmasse ausscheidet. An dem Boden des Gefäfses findet man gewöhnlich eine grofse Menge der Säure in der Form eines schweren gelben Oeles, welches nach einiger Zeit zu einer Masse von grofsen undurchsichtigen schwefelgelben Rhomboëdern erstarrt. Die Krystalle werden wiederholt mit etwas kaltem Wasser gewaschen und getrocknet.

Die in dieser Weise dargestellte Säure ist eine schöne schwefelgelbe krystallinische Substanz von schwach saurem und hintennach metallischem Geschmack. Sie wirkt nicht so wie die entsprechende Bromverbindung auf die Haut. Sie ist nur wenig löslich in Wasser. Werden Krystalle der Säure an freier Luft liegen gelassen, so verschwinden sie allmälig, da die Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur sich verflüchtigt. Oeffnet man eine Krystalle der Säure enthaltende Flasche, so macht sich ein schwacher, an Jod erinnernder Geruch bemerkbar. Erhitzt man die Säure anf Platinblech, so schmilzt sie, verflüchtigt sich theilweise und schwärzt sich unter reichlicher Entwickelung von Joddämpfen.

Alle von uns bis jetzt untersuchten Salze dieser Säure sind schwach gelblich, alle krystallinisch und luftbeständig, mit Ausnahme des Kalium- und des Natriumsalzes, welche zerfliefslich sind.

Dijodessigsaures Calcium krystallisirt in seideartigen Nadeln von gelber Farbe; auf Platinblech erhitzt läfst es Jod entweichen.

Dijodessigsaures Baryum krystallisirt in grofsen blafsgelben Rhomboëdern; es ist mäfsig löslich in Wasser und giebt beim Erhitzen Jod aus. Das im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknete Salz ergab 5,85 pC. C und 0,57 pC. H, entsprechend der Formel Ba, $C_4(HJ_2)O_4$, nach welcher sich 6,32 pC. C und 0,26 pC. H berechnen.

Dijodessigsaures Blei wird am besten dargestellt durch Zusatz einer Lösung von dijodessigsaurem Natrium zu einer Lösung von essigsaurem Blei; beide Lösungen sind sehr verdünnt anzuwenden. Nach wenig Augenblicken wird die Mischung trübe und rasch bildet sich eine erhebliche Menge eines krystallinischen Niederschlages, welcher in kaltem Wasser fast unlöslich ist und mit diesem gut ausgewaschen werden mufs. Getrocknet ist dieser Niederschlag blafsgelb

und unter dem Mikroscop zeigt er sich als aus kleinen prismatischen Krystallen bestehend. Die Analysen ergaben der Formel Pb, $C_4(HJ_2)O_4$ entsprechende Resultate :

	berechnet	gefunden		
Kohlenstoff	5,79	5,68	5,71	5,71
Wasserstoff	0,26	0,67	0,43	0,51
Jod	61,24	—	—	—
Sauerstoff	7,72	—	—	—
Blei	24,99		24,53	

Dijodessigsaures Silber erhält man durch Zusatz einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silber zu einer Lösung von dijodessigsaurem Natron. Man wendet zweckmäfsig verdünnte Lösungen an, da der Niederschlag sich dann langsamer und besser krystallisirt bildet. Der Niederschlag mufs mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und im leeren Raume getrocknet werden. Er ist ein gelbes krystallinisches Pulver, welches sich bei mäfsigem Erhitzen auf Platinblech unter schwacher Explosion und Verflüchtigung von 1 Aeq. Jod zersetzt. Beim Kochen spaltet sich dieses Salz rasch zu Jodsilber und Jodglycolsäure. Die bei den Analysen erhaltenen Zahlen entsprechen der Formel Ag, $C_4(HJ_2)O_4$:

	berechnet	gefunden		
Kohlenstoff	5,73	5,82		
Wasserstoff	0,23	0,30		
Jod	60,52	59,98	60,57	
Silber	25,78	25,45	25,78	25,50
Sauerstoff	7,74	—		

Dijodessigsaures Aethyl. — Zur Darstellung dieser Substanz wird zweckmäfsig ein ähnlicher Apparat, wie man ihn zur Darstellung von reinem Tannin anwendet, genommen, in welchem nämlich die Flüssigkeit destillirt und wieder condensirt zurückfliefst; das Jodkalium wird in die weite Röhre und das dibromessigsaure Aethyl nach vorgängigem Mischen

mit seinem dreifachen Volum Alkohol in die Flasche gebracht. Der Apparat wird dann auf ein Wasserbad gebracht und sein Inhalt so lange im Sieden erhalten, bis die ganze Menge des Jodkaliums durch das stete Durchfiltriren des Alkohols aufgelöst ist. Auf 1 Aeq. des dibromessigsauren Aethyls sind 2 Aeq. Jodkalium anzuwenden. Die Flasche wird dann losgemacht, eine gekrümmte Röhre auf sie gesteckt und aus ihrem Inhalt der Alkohol abdestillirt (dafs dieses geschehen ist daran bemerkbar, dafs nun die übergehende Flüssigkeit sich milchig trübt). Die Flasche wird dann geöffnet und ein Tropfen der in ihr unten befindlichen öligen Flüssigkeit mittelst etwas Ammoniak geprüft, welches die Flüssigkeit sogleich zu dem Amid umwandelt, das bei dem Erhitzen mit etwas Braunstein und Schwefelsäure Jod entwickelt. Sollte der Dampf nicht gut gefärbt und die Krystalle weich sein, so ist diefs ein Zeichen, dafs noch etwas dibromessigsaures Aethyl unzersetzt zurückblieb, und dann ist das Digeriren mit Alkohol nochmals vorzunehmen, bis sich bei der beschriebenen Probe rein aussehende Joddämpfe entwickeln. Wenn die Zersetzung des dibromessigsauren Aethyls als beendigt erkannt ist, giefst man den Inhalt der Flasche in ein Probirglas, nimmt die unten befindliche ölige Flüssigkeit mittelst einer Pipette heraus und wascht sie gut mit Wasser; dann schüttelt man sie mit etwas Quecksilber, wo die von etwas aufgelöstem Jod herrührende dunkle Färbung rasch verschwindet.

So dargestellt ist das dijodessigsaure Aethyl eine gelbliche Flüssigkeit von beifsend brennendem Geschmack, welche Augen und Nase heftig angreift. Es ist unlöslich, oder doch fast unlöslich, in Wasser; durch Ammoniak wird es rasch zu Dijodacetamid umgewandelt.

Wir haben diese Verbindung nicht analysirt, da ihr so bestimmtes chemisches Verhalten eine Analyse als unnöthig erscheinen liefs.

Dijodacetamid. — Wie schon erwähnt bildet sich diese Substanz bei dem Zusammenbringen von wässerigem Ammoniak mit der eben beschriebenen Aetherart. Sie ist schwer löslich, von blafsgelber Farbe. Die Analysen ergaben der Formel $C_4(H_3J_2)NO_2$ entsprechende Zahlen:

	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	7,72	8,25	7,98
Wasserstoff	0,96	1,11	1,18
Jod	81,65	—	
Stickstoff	4,52	4,68	
Sauerstoff	5,15	—	

Da wir bei den Jodbestimmungen beträchtliche Schwierigkeiten fanden, wollen wir noch mittheilen, wie die hier angegebenen Zahlen erhalten wurden.

Nachdem wir alle in den Handbüchern beschriebenen Methoden versucht hatten, kam uns der Gedanke, ob sich nicht vielleicht das Jod aus der Dijodessigsäure durch Wasserstoff im Entstehungszustande möge ausscheiden lassen. Zunächst war eine vollständige Lösung eines Salzes in irgend einer Flüssigkeit ohne Anwendung von Wärme zu erhalten. Wir wählten das Silbersalz, suspendirten es in Wasser und fügten einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit zu, wo sofort eine klare Lösung entstand. Dann setzten wir etwas metallisches Zink zu, welches das Silber metallisch ausfällte und wobei sich die Flüssigkeit in Folge der Bildung einer kleinen Menge Jodsilber gelb färbte. Bei sehr kurzem Umrühren wurde dieses zersetzt und die Flüssigkeit ganz klar. Das metallische Zink und Silber wurden dann abfiltrirt und wiederholt mit etwas Wasser gewaschen, dem zum Gelösthalten des Zinkoxyds einige Tropfen Ammoniak zugesetzt waren. Die Flüssigkeit wurde dann in gewöhnlicher Weise mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber zur Ausfällung des Jods behandelt.

Ueber einige Cyanverbindungen der Platinmetalle;

von Dr. *C. A. Martius* *).

Die durch ihre Farbenpracht meist so ausgezeichneten Platincyanüre sind bekanntlich schon durch Gmelin, Knop und Schnedermann, Quadrat und Schafarik einer ziemlich ausführlichen Untersuchung unterworfen worden, über die Cyanüre der übrigen Platinmetalle dagegen ist mit Ausnahme einiger Noten von Claus und Wöhler bis jetzt Nichts bekannt geworden.

Im Folgenden habe ich versucht, diese Lücken, wenigstens beim Osmium und Iridium, theilweise auszufüllen. Das Material zu dieser Arbeit habe ich mir aus russischen Platinrückständen selbst dargestellt, und es dürfte wohl nicht unangenehm erscheinen, wenn ich eine kurze Beschreibung des Verfahrens, dessen ich mich hierbei bediente, vorausschicke.

Die Verarbeitung der Platinrückstände und die Reindarstellung der Platinmetalle daraus ist bekanntlich mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft, und so suchte ich durch Combination der zahlreichen bis jetzt empfohlenen Trennungsmethoden einen möglichst einfachen Weg einzuschlagen.

Mein Verfahren ist folgendes. Der Platinrückstand wird fein gepulvert und die gröfseren Körner von Osmium-Iridium von dem Pulver abgeschlämmt (ich erhielt aus 15 Unzen Rückstand 15 Grm. Osmium-Iridium). Das abgeschlämmte Pulver wird getrocknet und bei gelinder Hitze zur Verjagung aller Feuchtigkeit in einem verschlossenen Tiegel schwach geglüht. Darauf wird es mit 1 Theil feingranulirtem Blei und $1^1/_2$ Theil Bleiglätte gemischt und das Gemenge in einen hessischen Schmelztiegel mit möglichst dickem Boden gebracht.

*) Aus dessen Inaugural-Abhandlung; Göttingen 1860.

Er wird in einen Windofen gesetzt, langsam angefeuert und wenn die Kohlen alle in Gluth stnd, das Feuer verstärkt. Sobald der Tiegel in heftiger Rothgluth ist, wird der Deckel abgenommen, die etwas zähflüssige Masse einige Male umgerührt und noch mehr Feuer gegeben, bis die Masse eben leichtflüssig erscheint. Ist das der Fall so wird der Tiegel aus dem Feuer genommen, einige Male vorsichtig umgeschüttelt und dann erkalten gelassen.

Bei dieser Operation werden alle Silicate und Erze, sowie die Metalle, welche leichter oxydirbar sind wie das Blei, verschlackt, die Platinmetalle dagegen sinken vermöge ihrer specifischen Schwere zu Boden und sammeln sich in dem geschmolzenen Bleiregulus an. Wird dabei vorsichtig verfahren, so kann man aus dem Gewichte dieses Regulus schon beiläufig auf die Reichhaltigkeit der Rückstände an edlen Metallen schliefsen.

Nachdem dieser Bleiregulus von allen Schlackentheilen gereinigt ist, wird er mit Salpetersäure, die mit $1\frac{1}{2}$ facher Menge Wasser verdünnt ist, übergossen und bei gelinder Wärme gelöst. Die Lösung enthält meist etwas Kupfer und Palladium. Der durch Decantation ausgewaschene Rückstand besteht aus feinem schwarzem Metallpulver von Iridium, Rhodium und Ruthenium und aus feinen Körnchen und Schüppchen von Osmium-Iridium, welch' letzteres durch Schlämmen ziemlich rein erhalten werden kann. Das schwarze Pulver kann nun gleich verarbeitet werden, das Osmium-Iridium dagegen mufs mit den schon beim Schlämmen des rohen Rückstandes erhaltenen gröfseren Körnern zuerst in feinvertheilten Zustand gebracht werden. Da diefs wegen seiner grofsen Härte nicht gepulvert werden kann, so wird es in einem Kohletiegel*) mit seinem doppelten Gewichte granulirten Zink

*) Solche Kohletiegel sind gut und billig zu beziehen bei Kaiser und Schmidt in Berlin.

zusammen geschmolzen und dieses Gemenge in starker Weifsglühhitze bis zur Verjagung von allem Zink erhitzt. Bei dieser Operation wird das Osmium-Iridium zuerst vom Zink aufgelöst und bleibt dann als feines schwarzes Metallpulver zurück.

Hat man nun die Platinmetalle auf diese Weise von den fremden Beimengungen gereinigt und in feinvertheilten Zustand gebracht, so schreitet man zur Trennung der einzelnen Metalle.

Zuerst wird das Osmium-Iridium in einer starken Glasröhre im Sauerstoffgasstrom bis zur Verflüchtigung aller Osmiumsäure erhitzt. Die sich verflüchtigende Säure sammelt man in einer gut gekühlten Vorlage auf. Der Glührückstand und das feine Iridiumpulver wird dann mit dem gleichen Gewichte Chlornatrium gemischt und nach Wöhler's Methode mit Chlorgas aufgeschlossen. Die erhaltene dunkelbraune Lösung der Platindoppelchloride versetzt man mit etwas Salzsäure und $^1/_4$ des Volumens gewöhnlicher Salpetersäure und destillirt in einer Retorte bis auf $^1/_8$ ab. Dabei geht alles Osmium als Osmiumsäure mit den Wasserdämpfen über und wird in Ammoniak aufgesammelt. Aus dieser Lösung von osmiumsaurem Ammoniak gewinnt man das Osmium durch Eindampfen und Glühen mit Salmiak als bläulichschwarzes Pulver.

Die noch warme Lösung der Doppelchloride wird mit dem gleichen Volumen einer gesättigten Salmiaklösung versetzt und dadurch alle Platinmetalle als Ammoniumdoppelchloride gefällt. Nach mehrtägigem Stehenlassen wird die Mutterlauge, die meist Eisensalmiak mit Spuren von Iridium, Rhodium und Gold enthält, von dem rothbraunen Niederschlage abgegossen und darauf so lange mit Salmiaklösung ausgewaschen, als dieselbe noch roth gefärbt durchläuft. Das Waschwasser hält alles Rhodiumsalz.

Der durch Platin- und Ruthensalz verunreinigte Iridiumsalmiak wird nun getrocknet und dann mit dem anderthalbfachen Gewichte Cyankalium (nach Liebig's Methode bereitet) in einem geräumigen Porcellantiegel zusammengeschmolzen. Hierbei werden alle Doppelchloride in Cyanide umgewandelt; 10 bis 15 Minuten sind zu dieser Operation nöthig. Wenn die Masse in vollem Flusse ist, wird sie auf eine Porcellanschale ausgegossen und nach dem Erhalten in möglichst wenig Wasser gelöst und filtrirt. — Diese gelbe Lösung versetzt man in der Wärme mit so viel verdünnter Salzsäure, dafs alles freie Cyankalium zerstört wird, und fällt darauf die Cyanide der Platinmetalle mit schwefelsaurem Kupferoxyd aus. Der violette Kupferniederschlag, welcher gröfstentheils aus Platincyankupfer und Iridcyankupfer besteht, wird zuerst durch Decantation, darauf auf einem Filter mit kochendem Wasser ausgewaschen und endlich mit kochender Aetzbarytlösung zersetzt. Dabei werden die Baryumdoppelcyanüre gebildet, unter Abscheidung von Kupferoxyd.

Nichts ist leichter als aus dieser Lösung die beiden Baryumdoppelcyanüre durch einfache Krystallisation zu trennen. Da das Baryumplatincyanür in kochendem Wasser nämlich viel leichter löslich ist als in kaltem, so scheidet sich dieses Salz aus der Lösung zuerst vollständig aus und erst darnach kann das Iridiumsalz in Krystallen erhalten werden. Das Platinsalz ist von dem weifsen Iridiumsalze seiner prächtigen Farbe und Krystallform wegen leicht zu unterscheiden und die Trennung der beiden Metalle gelingt auf diese Weise vollständig. Die geringe Menge Ruthencyankalium findet sich in der Mutterlauge des Iridiumsalzes. Allenfallsige Beimengung von Rhodiumsalz kann, wie wir unten sehen werden, durch Essigsäure ausgefällt werden.

Cyanüre des Osmiums.

Osmiumcyanür (OsCy). — Wird irgend eines der unten beschriebenen Osmiumdoppelcyanüre mit concentrirter Salzsäure erwärmt, so fällt nach längerem Kochen unter Entwickelung von Blausäure ein dunkelvioletter Niederschlag aus, welcher gegen Säuren sehr beständig ist und Osmiumcyanür (OsCy) ist. Die Zersetzung ist demnach folgende :

$$OsCy, 2\,MCy + 2\,ClH = OsCy + 2\,MCl + 2\,CyH.$$

Wird Wasserstoffosmiumcyanür der Luft dargeboten, so scheidet sich derselbe Niederschlag aus. Bekanntlich haben Reimann und Carius*) jüngst nachgewiesen, dafs der dem Wasserstoffosmiumcyanür analog zusammengesetzte Ferrocyanwasserstoff an der Luft durch Sauerstoffaufnahme zersetzt wird; die Zerlegung der Osmiumverbindung scheint jedoch eher auf einer einfachen Spaltung in Osmiumcyanür und Blausäure zu beruhen, als auf einer solchen Oxydation. Zur Bildung des :

Wasserstoffosmiumcyanürs (OsCy, 2 CyH) konnte ich denselben Weg befolgen, den Liebig zur Gewinnung des Ferrocyanwasserstoffs vorschlägt. Während nämlich die Doppelcyanüre des Platins, Palladiums, Iridiums uud Rhodiums mit concentrirter Salzsäure behandelt keine Wasserstoffsäuren geben, liefern die Osmium- und Rutheniumcyanüre mit dieser Säure direct die Wasserstoffverbindung. Z. B. :

$$OsCy\,2\,KCy + 2\,ClH = OsCy, 2\,HCy + 2\,KCl.$$

Ich mischte zur Darstellung der Verbindung eine kalt gesättigte Lösung von Osmiumcyankalium mit dem gleichen Volumen rauchender Salzsäure in einem hohen, mit Glasstöpsel versehenen Cylinder, schüttelte tüchtig um, liefs absetzen und brachte die Wasserstoffsäure, welche sich in

*) Diese Annalen CXIII, 41.

kleinen weifsen Schüppchen abgesetzt hatte, auf ein mit Salzsäure von jeder Spur Eisen befreites Filter. Sie wurde mit concentrirter Salzsäure gewaschen, darauf in Alkohol gelöst, aus welcher Lösung sie durch Ueberschichtung mit Aether in wasserhellen, herrlich glänzenden, säulenförmigen Kryställchen gewonnen werden konnte. Diese gehören dem monometrischen Systeme an, sind wasserfrei und scheinen auch in keiner Weise hydrirte Verbindungen eingehen zu wollen. Im trockenen Zustande sind sie vollkommen luftbeständig, im feuchten dagegen zersetzten sie sich unter Zurücklassung des oben erwähnten Cyanürs. Von Wasser sowohl wie von Alkohol wird die Verbindung leicht gelöst, dagegen bewirken schon kleine Mengen Aether, die solchen Lösungen zugesetzt werden, ihre Fällung. Sie reagirt stark sauer auf Pflanzenfarben, besitzt einen ebenfalls sauren, metallisch-adstringirenden Geschmack und treibt aus kohlensauren Salzen die Kohlensäure aus. Zur Analyse dieser Substanz wurde sie mit Ammoniak neutralisirt, unter Zusatz von Salmiak zur Trockne verdampft und dieses Gemenge bei schwacher Glühhitze im Wasserstoffgasstrom zersetzt.

0,2330 Grm. Substanz lieferten 0,1290 Grm. metallisches Osmium, entsprechend 55,35 pC. Diefs stimmt gut mit der Formel OsCy, 2 HCy.

		berechnet	gefunden
Os	99,5	55,44	55,35
3 Cy	78,0	43,45	—
2 H	2,0	1,11	—
	179,5	100,00.	

Kalium-Osmiumcyanür ($OsCy, 2\,KCy + 3\,HO$). — Dieses Salz, von dessen Existenz schon Claus*) Notiz giebt, ist von dem höchsten Interesse. Es besitzt, wie wir sehen werden, nicht nur gleiche chemische Eigenschaften und Zusam-

*) Claus, Beiträge zur Kenntnifs der Platinmetalle.

mensetzung mit dem Kalium-Eisencyanür, sondern selbst gleiche Krystallgestalt und gleiche Abnormitäten im optischen Verhalten. Am einfachsten erhält man die Verbindung durch Behandlung von osmiumsaurem Kali mit Cyankalium. Ich löste reine Osmiumsäure in so viel concentrirter Kalilauge auf, dafs die Lösung eben noch alkalisch reagirte. Diese dunkelrothbraune Lösung von osmiumsaurem Kali wurde mit der entsprechenden Menge Cyankalium versetzt (auf 1 Thl. OsO^4 $1^1/_4$ Thl. KCy). Dabei nahm die Lösung eine immer dunklere Farbe an, indem die Zersetzungsproducte des freien Cyankaliums die Ausscheidung von Osmiumoxyd veranlafsten. Die Lösung wurde vorsichtig zur Trockne verdampft und die grünlich-schwärzliche Salzmasse in einem bedeckten Porcellantiegel bei gelinder Hitze, bei welcher die Masse nicht zum Schmelzen kam, calcinirt, wobei die Masse zuerst eine citrongelbe, darauf eine weifse Farbe annahm. Nach dem Auflösen derselben in möglichst wenig kochendem Wasser und Filtriren schofs das Salz in ziemlich grofsen Krystallplatten an, die durch Umkrystallisiren gereinigt wurden. Die Mutterlauge wurde, um das überschüssige Cyankalium zu zerstören, so lange gekocht, als sich Ammoniak entwickelte, und lieferte noch weitere Mengen des Salzes. Schneller jedoch kann man diese Lauge verarbeiten, wenn man sie mit Salzsäure schwach ansäuert und dann durch Eisenchlorid fällt, wobei ein tief violetter Niederschlag ausfällt, der weiter unten beschrieben werden soll.

Claus' Methode, das Salz durch Zusammenschmelzen von Kalium-Osmiumchlorür und Cyankalium zu bereiten, ist nicht so bequem, weil man ja aus den Platinrückständen das Osmium meist als Säure gewinnt.

Metallisches Osmium wird von Cyankalium nicht angegriffen. Bei schwachem Glühen von Ferrocyankalium mit Osmium wird dagegen fast alles Metall aufgelöst. Da jedoch

das Salz mit dem Blutlaugensalz in allen Verhältnissen zusammenkrystallisirt und auf keine Weise davon getrennt werden kann, so ist es klar, dafs dieser Weg zur Darstellung des Salzes nicht gewählt werden kann.

Das Kalium-Osmiumcyanür ist ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser und fällt aus einer so gesättigten Lösung beim Erkalten als feines gelbes seideartiges Pulver aus. In Alkohol sowie in Aether ist es unlöslich. Aus seiner wässerigen Lösung krystallisirt es in feinen gelben Krystallblättchen, welche dem quadratischen Systeme angehören und an denen man leicht die Pyramide (111), das basische Pinakoïd (001) und an einzelnen gröfseren Krystallen auch das vierseitige Prisma (110) erkennen kann. Leider waren die Krystalle zu genaueren Messungen nicht geeignet *). Das

*) Bereits Brewster, Plücker, v. Kobell und in der neuesten Zeit Grailich (dessen krystall.-optisch. Untersuchungen S. 129) haben darauf aufmerksam gemacht, dafs die Krystalle des Kalium-Eisencyanürs, im polarisirten Lichte untersucht, merkwürdige Abnormitäten zeigen; während nämlich alle im dimetrischen Systeme krystallisirenden Substanzen optisch einaxig sind, macht das Kalium-Eisencyanür darin eine Ausnahme, indem die Krystalle desselben unter einem Amici'schen Polarisationsapparat an den Stellen, wo das permanente dunkele oder helle Kreuz erscheint, nicht doppelbrechend sind, dagegen die Eckfelder doppelt brechen. Unter dem Kobell'schen Stauroscop erscheint das Kreuz auf der basischen Fläche um nahezu 33° aus der normalen Stellung verdreht, wenn die Seiten der quadratischen Tafeln parallel mit dem Quadrat der Trägerplatte eingestellt werden. Es war von Interesse, zu untersuchen, ob das in allen Beziehungen dem Ferrocyankalium so ähnliche Osmiumsalz auch in diesem Verhalten mit dem Eisensalze übereinstimmt. Herr Professor v. Kobell, dem ich einige Krystalle des Osmiumsalzes mittheilte, war so freundlich, dieselben mit seinem Stauroscope zu untersuchen, und erhielt das überraschende Resultat, dafs wirklich eine vollkommene Uebereinstimmung in dem optischen Verhalten der beiden Salze besteht, da beim Osmiumcyankalium unter dem Stauroscop ebenfalls das Kreuz um 33° (oder complt. 57°) aus der normalen Stellung verdreht ercheint. Man suchte diese Er-

wasserfreie Osmiumcyankalium ist weifs, schmilzt bei Luftabschlufs in der Rothglühhitze, unter Gasentwickelung und Ausscheidung von Osmium. An der Luft weiter erhitzt entwickelt sich Osmiumsäure. Versetzt man eine concentrirte Lösung mit Salzsäure, so entsteht Wasserstoff-Osmiumcyanür, bald aber tritt eine weitere Zersetzung ein, indem Cyanwasserstoff entwickelt wird und Osmiumcyanür niederfällt. Andere Mineralsäuren wirken ähnlich.

Bei Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf das Salz habe ich unter heftiger Gasentwickelung eine Lösung erhalten, welche nach den bis jetzt angestellten Reactionen ohne Zweifel eine Nitro-Osmiumcyanverbindung enthält. Mangel an Zeit erlaubten mir nicht, die hierbei entstehende, voraussichtlich höchst interessante Reihe von Verbindungen genauer zu studiren; doch hoffe ich in der nächsten Zeit diese wichtigen Reactionen weiter verfolgen zu können.

Beim Zusammenschmelzen eines Gemisches von Osmiumcyankalium mit Schwefel, Auflösen der Schmelze und Filtriren, erhielt ich eine schwefelhaltige Lösung. Es scheint sich hierbei eine Sulfo-Osmiumcyanverbindung gebildet zu haben.

Die grofse Uebereinstimmung in dem Verhalten der Osmiumcyanverbindungen mit den Ferrocyanverbindungen liefsen mich vermuthen, dafs eine der Eisencyanidreihe entsprechende Osmiumcyanidreihe existire. Obwohl ich mir die gröfste Mühe gegeben habe, solche Verbindungen zu erhalten, so blieben doch alle bis jetzt angestellten Versuche fruchtlos. Als ich Chlorgas auf eine Lösung von Osmiumcyankalium einwirken liefs, färbte sich dieselbe dunkel und nahm ganz die

---

scheinung bisher durch die sogenannte „polarisation lamellaire" von Biot zu erklären, welche durch die blätterige Structur der Krystalle bedingt ist. Aber der Umstand, dafs sie an Salzen wie die hier erwähnten mit solcher Uebereinstimmung der Kreuzdrehung auftritt, scheint diese Erklärung kaum zuzulassen.

Farbe einer Lösung von Ferridcyankalium an. Es war mir aber nicht möglich, durch Eindampfen dieser Lösung Krystalle der gewünschten Verbindung zu erhalten, und nach längerem Stehen schieden sich Krystalle von Osmiumchlorid-Chlorkalium aus. Auch durch Einwirkung von anderen oxydirenden Mitteln, wie Salpetersäure, Mangan- und Bleihyperoxyd und übermangansaurem Kali, erhielt ich nur negative Resultate. Ich sah mich so bis jetzt in der Hoffnung getäuscht, die Existenz einer dem rothen Blutlaugensalze analogen Osmiumverbindung nachweisen zu können. Doch müssen die hier angeführten Versuche nur als vorläufige gelten. Es fehlte mir sowohl die gehörige Menge Material, wie auch die nöthige Zeit, um zu einer sicheren Entscheidung zu gelangen.

Wir besitzen schon eine Analyse des Kalium-Osmiumcyanürs von Claus. Ich habe nochmals eine Wasserbestimmung und eine indirecte Osmiumbestimmung durch Fällen des Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd ausgeführt.

0,6835 Grm. Substanz gaben bei 150° getrocknet 0,0660 Grm. Wasser entsprechend 9,65 pC.; ferner 0,6890 Grm. OsCy, 2 AgCy, entsprechend 0,2398 Grm. Os oder 33,62 pC.

Danach besitzt das Salz die Formel: $OsCy, 2KCy + 3HO$:

	berechnet		gefunden Claus	
Os	99,5	35,23	33,70	33,62
3 Cy	78,0	27,61	—	—
2 K	78,0	27,61	28,34	—
3 HO	27,0	9,55	9,50	9,65
	282,5	100,00.		

Baryum-Osmiumcyanür ($OsCy, 2BaCy + 6HO$). — Als ich den violetten Niederschlag, welcher durch Eisenchlorid in Osmiumcyankaliumlösung hervorgebracht wird, mit Barytwasser übergofs, färbte sich derselbe sogleich gelbbraun, indem Eisenoxydhydrat abgeschieden und Baryum-Osmiumcyanür gebildet wurde. Die vom Eisenniederschlage abfiltrirte

und vom überschüssigen Baryt durch Kohlensäure befreite Lösung besafs eine tief gelbe Farbe und lieferte bei langsamem Verdampfen über Schwefelsäure das Salz in Kryställchen. Sie sind durchsichtig, von röthlich-gelber Farbe, luftbeständig und gehören dem trimetrischen Systeme an, und zwar findet man meist nur ein vierseitiges rhombisches Prisma (110) und die Pinakoïdfläche (001). Beim Erhitzen auf 50 bis 60° C. verliert das Salz alles Wasser und zerfällt zu einem gelben Pulver; in Wasser ist es leicht löslich, ebenso in wässerigem Alkohol. Nach der Analyse enthält das Salz 6 Aeq. Wasser und besitzt die Formel: $OsCy, 2\,BaCy + 6\,HO$. Es ist isomorph mit dem Ferrocyanbaryum.

0,2450 Grm. Substanz gaben bei 100° getrocknet 0,0365 Grm. Wasser, entsprechend 14,9 pC.; ferner 0,1523 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 36,52 pC. Baryum.

	berechnet		gefunden
Os	99,5	26,93	—
3 Cy	78,0	21,11	—
2 Ba	138,0	37,35	37,52
6 HO	54,0	14,61	14,90
	369,5	100,00.	

Aus einer Mischung von concentrirten kochenden Lösungen von 1 Thl. Chlorbaryum mit 2 Thl. Osmiumcyankalium scheidet sich ein Doppelsalz:

Baryum-Kalium-Osmiumcyanür ($2\,OsCy, 2\,BaCy, 2\,KCy + 6\,HO$) in ziemlich deutlichen, hellgelben Kryställchen aus, die dem monotrimetrischen Systeme angehören und Combinationen eines spitzen Rhomboëders mit dem Pinakoïde sind. Sie sind leicht löslich in kochendem, schwer in kaltem Wasser, verwittern an der Luft zu einem gelben Pulver und verlieren beim Erhitzen auf 100° 6 Aeq. Krystallwasser. Die Analyse gab:

0,5680 Grm. Substanz gaben bei 100° getrocknet 0,0490 Grm. Wasser, entsprechend 8,60 pC.; ferner 0,1250 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 22,0 pC. Baryum.

Die obige Formel verlangt 22,08 Ba und 8,63 HO.

Eisencyanid-Osmiumcyanür ($2\,Fe^2Cy^3, 3\,OsCy + x\,HO$). — Kalium-Osmiumcyanür giebt mit Eisenoxydulsalzen einen hellblauen, an der Luft bald dunkel werdenden Niederschlag, der ohne Zweifel 2 FeCy, OsCy ist, nach der Gleichung:

$$OsCy, 2\,KCy + 2\,FeO, SO^3 = OsCy, 2\,FeCy + 2\,KO, SO^3.$$

Wird dieser Niederschlag mit Salpetersäure behandelt, oder das Osmiumsalz mit einem Eisenoxydsalz gefällt, so entsteht ein prächtig violetter Niederschlag, und zwar ist diefs eine fast noch empfindlichere Reaction auf Eisensalze, als die mit Blutlaugensalz. Da bei Anwendung ganz neutraler Flüssigkeiten die dabei entstehende Lösung auch wieder neutral ist, so mufs der Niederschlag nach der Gleichung: $3\,OsCy, 2\,KCy + 2\,Fe^2Cl^3 = 3\,OsCy, 2\,Fe^2Cy^3 + 6\,KCl$ entstanden sein und wäre demgemäfs Osmiumcyanür-Eisencyanid. Dieser Niederschlag setzt sich leicht ab und kann mit kochendem Wasser vollkommen ausgewaschen werden. Bei 100° getrocknet schrumpft er stark zusammen und bildet dann eine sehr schöne dunkeltombakfarbene spröde Masse, welche noch ziemlich viel Wasser enthält. Dieses Wasser tritt aus der Verbindung erst bei einer Temperatur, bei welcher sie sich zu zersetzen anfängt; daher war eine Analyse derselben nicht möglich. Beim Erhitzen in einem verschlossenen Röhrchen wurde sie zuerst gelb, an der Luft verbrannte sie zu Eisenoxyd und Osmiumsäure. Alkalien scheiden daraus Eisenoxyd ab, unter Bildung eines löslichen Salzes.

Ich mufs hier noch erwähnen, dafs das Kalium-Osmiumcyanür mit Kupferoxydsalzen einen rothbraunen, mit Silber-, Quecksilberoxydul- und Bleioxydsalzen weifse krystallinische, mit Zink- und Cadmiumsalzen dagegen weifse gelatinöse Niederschläge bildet.

Auch habe ich mich von der Existenz einer Aethyl-

Osmiumcyanverbindung überzeugt, deren nähere Beschreibung ich mir jedoch für eine spätere Abhandlung vorbehalten mufs.

Den Osmiumcyanüren ganz analog verhalten sich die Cyanüre des Rutheniums, von denen die Kalium- und Wasserstoffverbindung schon durch Claus beschrieben ist.

Sesquicyanüre des Iridiums.

Wasserstoff-Iridiumsesquicyanür (Ir^2Cy^3, 3 HCy). — Durch Fällen der analogen Baryum-Iridiumverbindung mit Schwefelsäure und Ausziehen der Masse mit Aether und Verdampfen der Lösung erhielt ich diese Verbindung in schönen kleinen Krystallkrusten. Dieselben sind leicht löslich in Wasser, noch leichter in Alkohol, schwer aber in Aether. Auf Pflanzenfarben reagirt die Verbindung stark sauer, ihr Geschmack ist widerlich metallisch, kohlensaure Salze werden durch sie zersetzt. Aus einer mit Salzsäure versetzten wässerigen Lösung schied sich bei längerem Stehen ein hellgrüner Niederschlag von Iridsesquicyanür aus. Die aus Aether krystallisirte Säure ist wasserfrei. Beim Erwärmen bis auf 300° bleibt sie weifs, dann geht sie vom Gelben ins Dunkelgrüne über, unter Entwickelung von Cyanwasserstoff. Da jedoch diese Zersetzung immer nur unvollständig ist, mufste die Analyse durch Glühen mit salpetersaurem Quecksilberoxydul ausgeführt werden, eine Methode, welche bei den schwer zersetzbaren Cyanverbindungen sehr zu empfehlen ist.

0,1340 Grm. Substanz gaben 0,0725 Grm. = 54,1 pC. Iridium; die Formel Ir^2Cy^3, 3 HCy verlangt 55,46 pC.

Kalium-Iridiumcyanür (Ir^2Cy^3, 3 KCy) ist schon von Wöhler und Booth*) durch schwaches aber längeres Glühen eines Gemenges von trockenem Blutlaugensalz und

*) Pogg. Ann. XXXI, 161.

Iridiumpulver bei Luftabschlufs, Ausziehen der zusammengesinterten Masse mit heifsem Wasser und Umkrystallisiren des erhaltenen Salzgemenges gewonnen worden. Da das metallische Iridium beim Erhitzen in Chlorgas geradeauf in Sesquichlorür übergeführt wird, ohne zuerst Chlorür zu bilden, so ist es nicht wunderbar, dafs das Iridium bei schwachem Glühen mit Cyankalium in die Cyanverbindung übergeführt wird. Doch giebt diese Methode nur geringe Ausbeute. Ein sehr reines Salz erhielt ich durch Zersetzen von Kupferiridiumsesquicyanür mit Kalilauge. Auch das Barytsalz, welches sehr leicht durch Krystallisation rein erhalten werden kann, eignet sich gut zur Gewinnung dieses Salzes.

Das Kalium-Iridiumsesquicyanür ist in Wasser leicht, in Alkohol dagegen gar nicht auflöslich und kann beim Verdampfen der wässerigen Lösung in ziemlich grofsen, wasserhellen, in's Gelbliche scheinenden Krystallen erhalten werden, die dem trimetrischen Systeme angehören. Booth und Wöhler geben an, dafs das Salz in gypsähnlichen Zwillingskrystallen auftrete, Claus dagegen hält sie für trikline Prismen.

Die von mir untersuchten Krystalle waren schwer zu unterscheidende Combinationen des rhombischen verticalen Prismas (110), zugespitzt durch die hemiëdrischen Flächen der Makro- und Brachy-Pyramide, wodurch die Krystalle beim ersten Ansehen einen monoklinen Habitus erhalten. Alle Krystalle sind parallel zur Fläche (100) zusammengesetzt und dadurch entstehen einspringende Winkel. Die Spaltbarkeit der Krystalle ist nach der Pinakoïdfläche (001) ausgezeichnet.

Das Salz ist wasserfrei. Bei gelinder Wärme verknistert es, bei höherer Temperatur wird es schwarz und schmilzt unter theilweiser Zersetzung. Gegen Säuren und Königswasser ist es sehr beständig; selbst im Chlor- oder Salz-

säuregasstrom geglüht gelingt die Zersetzung nur theilweise.

Das Salz ist zuerst von Rammelsberg *) analysirt worden, welcher aus seiner Analyse die Formel IrCy, 2 KCy berechnete. Später wurde die Analyse von Claus wiederholt und seine Zahlen passen am besten mit der Formel Ir^2Cy^3, 3 KCy. Auch ich habe eine mit der Claus'schen Formel übereinstimmende Iridiumbestimmung gemacht.

0,2470 Grm. Substanz lieferten beim Zersetzen mit salpetersaurem Quecksilberoxydul 0,1025 Grm. Iridium, entsprechend 41,49 pC. Claus fand 42,00 bis 41,60; die Formel verlangt 42,04 pC.

Der Fehler der Rammelsberg'schen Analyse liegt ohne Zweifel in einem unreinen Salze, denn zu der Zeit, als die Rammelsberg'schen Untersuchungen angestellt wurden, kannte man noch keine Methode zur Reindarstellung der Platinmetalle. Es ist klar, dafs wenn das Salz Rhodium enthielt, welches nur das halbe Atomgewicht des Iridiums besitzt, bei der Berechnung der Analyse auf Iridium ein zu hoher Kaliumgehalt sich herausstellen mufste. Auch die geringe Menge Substanz, welche Rammelsberg zu Gebote stand, mag auf das Resultat der Analyse Einfluss gehabt haben.

Baryum-Iridiumsesquicyanür (Ir^2Cy^3, 3 BaCy + 18 HO). — Schon oben führte ich an, dafs ich dieses Salz bei der Trennung von Platin und Iridium benutzt habe. Ich bereitete es durch Behandlung von platinhaltendem Iridcyankupfer mit Barytwasser. Nachdem der überschüssige Baryt durch Kohlensäure ausgefällt war, setzte die Lösung zuerst Krystalle von Baryum-Platincyanür, danach aber das Iridiumsalz in grofsen Krystallen ab.

Das Baryum-Iridiumsesquicyanür bildet grofse, oft 3 bis 4 Linien lange, harte und wasserhelle Krystalle des trimetri-

*) Pogg. Ann. XLII, 140.

schen Systems. Es verwittert an der Luft schnell zu einem weifsen Pulver, welches noch 6 Aeq. Wasser zurückhält. Stärker erhitzt verglimmt es zu einem schwärzlichen Pulver, welches jedoch immer noch unzersetzte Substanz enthält. Es ist leicht in kaltem und warmem Wasser löslich, in Alkohol fast unlöslich. Die grofse Löslichkeit in Wasser bewirkt, dafs die Krystalle meist schlecht ausgebildete Kanten besitzen.

Weder Säuren noch Chlor zersetzen die Verbindung vollständig. Selbst ziemlich concentrirte Salpetersäure bewirkt keine merkliche Veränderung. Die Analyse wurde durch Glühen mit salpetersaurem Quecksilberoxydul ausgeführt.

1,5609 Grm. Substanz gaben bei 160° getrocknet 0,3557 Wasser, entsprechend 22,14 pC.

1,5609 Grm. gaben ferner 0,1460 schwefelsauren Baryt, entsprechend 28,11 pC. Baryum, und 0,4285 metallischem Iridium = 27,32 pC.

Danach besitzt das Salz die Formel Ir^2Cy^8, 3 BaCy + 18 HO.

	berechnet		gefunden
2 Ir	198,0	27,44	27,32
6 Cy	156,0	21,62	—
3 Ba	205,5	28,50	28,14
18 HO	162,0	22,44	22,14
	721,5	100,00.	

Mit Kupfersalzen geben die löslichen Iridsesquicyanüre schön hellblaue, mit Quecksilberoxydul, Zinkoxyd und Eisensalzen weifse, mit Eisenoxydsalzen gelbe Niederschläge.

Mischt man warme Lösungen vom Kalium-Iridiumsesquicyanür mit salpetersaurem Bleioxyd, so scheidet sich beim Erkalten das Bleisalz in weifsen Krystallen aus.

Den Iridcyanverbindungen analog zusammengesetzt sind die:

Sesquicyanüre des Rhodiums.

Kalium-Rhodiumsesquicyanür (Rh^2Cy^8, 3 KCy) erhielt

Claus *) beim Zusammenschmelzen von Rhodiumsalmiak mit Cyankalium, wobei eine rothe Schmelze resultirte, zum Unterschied von der Iridiumschmelze, welche eine gelblich-grüne Farbe besitzt. Die Verbindung gleicht in Allem dem entsprechenden Iridiumsalze und kann wie dieses auch durch Glühen von Rhodium mit Ferrocyankalium erhalten werden.

Das Salz ist wasserfrei, krystallisirt im monoklinen System, doch sind selten Verwachsungen wie beim Iridiumsalze zu beobachten. Seine Formel ist durch Claus festgestellt.

Merkwürdig ist das Verhalten dieses Salzes gegen Säuren, vorzüglich gegen concentrirte Essigsäure. Kocht man nämlich die concentrirte Lösung des Salzes damit, so scheidet sich unter Entwickelung von Cyanwasserstoff ein rothes Pulver ab, welches Rhodiumsesquicyanür ist. Da das Iridiumsalz in keiner Weise von Essigsäure angegriffen wird, hat man hierin ein Mittel, das Rhodium vom Iridium zu trennen. Aus einer Mutterlauge, die Rhodium- und Iridiumcyankalium enthielt, konnte ich auf diese Weise alles Rhodium ausscheiden.

Es standen mir leider zu geringe Mengen reines Rhodium zu Gebote, um zu untersuchen, in wie weit sich diese Reaction zur quantitativen Scheidung der beiden Metalle verwerthen liefse.

Das auf diese Weise erhaltene Rhodiumsesquicyanür (Rh^2Cy^3) ist ein schön carminrothes Pulver, löslich in Cyankalium. Beim Glühen zersetzt es sich in metallisches Rhodium; von Säuren wird es nur schwer angegriffen. Die Analyse ergab für 0,1920 Grm. Substanz 0,1855 Rhodium = 54,94 pC. Die Formel Rh^2Cy^3 verlangt 57,14 pC. Rhodium. Der zu gering ausgefallene Rhodiumgehalt ist einer kleinen Menge unauswaschbarem Kalisalze zuzuschreiben.

---

*) a. a. O.

Es sei mir noch erlaubt, einige Beobachtungen über die Platincyanüre anzuführen.

Den verschiedenen Vorschriften zur Darstellung des reinen Kaliumplatincyanürs kann ich folgende als einfach und sicher zufügen. Man rührt feinen Platinsalmiak mit etwas Wasser an, giebt einige Stückchen Aetzkali zu, erwärmt auf 100° und giefst endlich eine der Menge des Platinsalmiaks entsprechende concentrirte Cyankaliumlösung zu. Es entwickelt sich dabei viel Ammoniak, aber kein Cyanammonium, und bei geringem Ueberschufs von Aetzkali löst sich die Masse leicht zu einer klaren Flüssigkeit auf. Die Lösung wird so lange gekocht, als noch Ammoniakentwickelung stattfindet, darauf filtrirt und zur Krystallisation gestellt. Ich erhielt nach dieser Methode 2 bis $2^1/_2$ Zoll lange und 1 Linie dicke Nadeln von reinem Salz. Der Zusatz von Kali ist hier nöthig, um sowohl die Bildung eines Kalium-Ammoniumdoppelsalzes, als auch von Cyanammonium zu vermeiden, das der Mutterlauge bei seiner Zersetzung sehr bald eine tiefbraune Farbe geben würde, die nicht mehr entfernt werden kann. Kalium-Platinchlorid kann nicht so bequem zur Darstellung des Salzes angewandt werden, weil zu seiner Zersetzung ein grofser Ueberschufs von Cyankalium nöthig ist.

Den bisher bekannten Reactionen des Salzes kann ich noch folgende beifügen. Wird die wässerige Lösung des Salzes mit chlorsaurem oder chromsaurem Kali längere Zeit gekocht, so verwandelt es sich in Cyanidsalz. Bleihyperoxyd wirkt ebenso, unter Bildung von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Bleioxyd. Brom und Jod wirken wie Chlor auf die Verbindung, indem zuerst Cyanidsalz entsteht, darauf aber eine Verbindung des Cyanidsalzes mit einem Haloïdsalz.

Zu den Haupteigenschaften der Platindoppelcyanüre gehört die aufserordentliche Neigung derselben, unter sich Doppelsalze zu bilden, z. B. Kalium-Natrium-Platincyanür,

Kalium-Strontium-Platincyanür u. s. w. Und diese Doppelverbindungen besitzen viel ausgezeichnetere Farben, wie die einfachen Salze. So kann man durch allmäligen Zusatz von Natriumsalz zu einer Lösung des Kaliumplatincyanürs Krystalle erhalten, die vom Hellgelben bis in's tief Goldgelbe übergehen; so nimmt ferner die Tiefe des gelben Tons bei dem Baryumplatincyanür mit der Menge der Verunreinigung durch Kaliumsalz zu. Das Maximum von Farbenpracht tritt immer erst ein, wenn gleiche Aequivalente der beiden Salze vereinigt sind; diese Doppelsalze sind dann auch eigentliche chemische Verbindungen, denn es ist meist zugleich damit eine Veränderung in der Krystallform verbunden. Auch in optischer Beziehung scheint dieses Verhalten von Interesse zu sein.

Ich will einige dieser Doppelverbindungen näher beschreiben.

Durch Zersetzen von Kupferplatincyanür mit einer Lösung von kohlensaurem Natron-Kali erhielt ich:

Kalium-Natrium-Platincyanür (KCy, NaCy + 2 PtCy + 6 HO), ein in prächtig orangefarbenen, oft 2 Linien dicken Krystallen auftretendes Salz, welches dem monoklinen System angehört. Es finden sich an demselben die Flächen des verticalen Prismas (110), die mit dem Klinopinakoïde (010) ein scheinbar rhombisches Prisma bilden, dessen Enden durch die Flächen des Klinodoma (011) zugeschärft werden. Die Körperfarbe dieses Salzes ist lebhaft orange, die Oberflächenfarbe stahlblau, die Fluorescenz zeisiggrün.

0,3640 Grm. Substanz gaben bei 300° getrocknet 0,0460 Grm. Wasser = 12,60 pC.

Die obige Formel verlangt 12,93 pC. Wasser.

Beim Zusammenkrystallisiren äquivalenter Mengen Kalium- und Strontiumsalz erhielt ich monokline Krystalle (das reine Strontiumsalz krystallisirt trimetrisch, besitzt eine weiße Körper-

farbe) von gelber Körperfarbe mit blauem Flächenschiller. Kalium-Calcium-, Kalium-Baryum-, Ammonium-Calcium-Platincyanür, sind lauter tief gelbgefärbte, prächtige Doppelsalze.

Aus dem hier Angeführten erklärt sich auch die Erscheinung, dafs die Platincyanüre, nach verschiedenen Methoden bereitet, oft sehr abweichendes Aussehen besitzen, und es ist leicht zu begreifen, dafs Quadrat, der sich zuerst mit diesen Salzen genauer beschäftigte, auf die Vermuthung kam, es möchten mehrere Reihen Platincyanüre existiren.

Cinchonin-Platincyanür. — In der Voraussetzung, dafs die Doppelcyanüre mit organischen Basen gleich den übrigen Platincyanüren schön gefärbte, ebenfalls mit Dichroïsmus begabte Körper seien, stellte ich durch Fällen einer kochenden Lösung von Baryumplatincyanür mit schwefelsaurem Cinchonin dieses Salz dar. Es resultirte aber nicht, wie ich gehofft, ein gefärbtes Salz, sondern voluminöse, farblose, nadelförmige Kryställchen. Sie sind wasserfrei, auflöslich in Alkohol und schwerlöslich in Wasser. Beim Erhitzen schmelzen sie zu einer röthbraunen Masse, die in höherer Temperatur verkohlt und dichtes metallisches Platin hinterläfst.

0,3802 Grm. Substanz gaben 0,0810 Grm. Pt = 21,38 pC., was der Formel $PtCy, \overset{+}{Ch}nCy$ entspricht, die 21,57 pC. Metall erfordert.

Cadmium-Platincyanür (CdCy, PtCy) erhielt ich beim Fällen einer Lösung des Gmelin'schen Salzes mit Cadmiumchlorid. Der Niederschlag erscheint krystallinisch, setzt sich gut ab und besitzt getrocknet eine gelblich-weifse Farbe und blauen Flächenschiller. Das Salz ist wasserfrei, färbt sich beim Erwärmen zuerst rein weifs und verglimmt weiter erhitzt zu einer schwer zersetzbaren Verbindung von Cadmium und Platin. Die Analyse ergab :

0,3265 Grm. Substanz gaben 0,0985 Grm. CdO, entsprechend 25,88 pC. Cadmium; ferner 0,1545 Grm. Platin, entsprechend 47,32 pC.

	berechnet		gefunden
Pt	99	47,82	47,32
2 Cy	52	25,13	—
Cd	56	27,05	25,88
	207	100,00.	

Die Verbindung ist auflöslich in Ammoniak und bildet damit Cadmium-Platincyanür-Ammoniak $\left.\begin{matrix}Pt\\H^3\end{matrix}\right\}NCy, CdCy + HO$, eine in sehr schönen grofsen weifsen Nadeln krystallisirende Verbindung, welche das Ammoniak nur sehr schwer verliert. Die Analyse ergab :

0,2760 Grm. Substanz gaben über Schwefelsäure getrocknet 0,0120 Grm. Wasser = 4,30 pC.

0,2640 Grm. Substanz gaben bis auf 300° erhitzt 0,0020 Grm. NH^3 = 6,52 pC.

	berechnet		gefunden
PtCy, CdCy	207	88,85	—
NH^3	17	7,29	6,52
HO	9	3,86	4,30
	233	100,00.	

Bleiplatincyanüre. — Sowohl in Quadrat's *) als auch in allen übrigen, die Platincyanüre betreffenden Abhandlungen findet sich die zum Theil unrichtige Angabe, dafs Bleisalze in den Lösungen derselben weifse unlösliche Niederschläge von Platincyanblei erzeugten. Diefs ist nur der Fall, wenn ganz gesättigte Lösungen angewendet werden, in verdünnten Lösungen entstehen meist gar keine Trübungen.

Wird zu einer kochend gesättigten Lösung von Platincyankalium eine ebenfalls heifs gesättigte Lösung von salpeter- oder essigsaurem Bleioxyd gebracht, so bleibt die

*) Diese Annalen LXIII, 164.

Flüssigkeit klar und erst beim Erkalten scheidet sich der gröfste Theil des Platincyanblei's in kleinen Kryställchen aus, welche getrocknet als gelblich-weifses Krystallpulver mit bläulichem Flächenschiller erscheinen. Die Verbindung ist wasserfrei, wird an der Luft erwärmt erst gelblich, dann weifs und entwickelt in höherer Temperatur Cyangas, unter Zurücklassung von Blei und Platinblei, welch' letzteres von Salpetersäure nur schwer zersetzt wird. Zur Analyse des Salzes wurde dasselbe mit schwefelsaurem Ammoniak zersetzt.

0,3840 Grm. Substanz gaben 0,2096 Grm. PbO, SO^3, entsprechend 39,92 pC. Blei.

0,2960 Grm. Substanz gaben 0,1152 Grm. Platin, entsprechend 38,91 pC.

Danach hat es die Formel PtCy, PbCy.

	berechnet		gefunden
Pt	99	38,82	38,91
2 Cy	52	20,39	—
Pb	104	40,79	39,92
	255	100,00.	

Eine merkwürdige Reaction übt die verdünnte Salpetersäure auf diese Verbindung aus. Sie löst sich in derselben beim Erwärmen auf und beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem rothgefärbten Krystallbrei von Blei-Platinsesquicyanid.

Die Darstellung dieser Verbindung ist in der Regel mit Schwierigkeiten verbunden. Am einfachsten gelingt dieselbe auf folgende Weise. Man mischt concentrirte kochende Lösungen von Platincyankalium und essigsaurem Bleioxyd, setzt dann allmälig 1 Thl. Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht zu und läfst erkalten, wo sich dann prächtig mennigrothe Krystalle ausscheiden, welche durch Abtropfenlassen, Pressen zwischen Fliefspapier und nochmaliges Umkrystallisiren gereinigt werden können. Die oft 2 Zoll langen Krystallnadeln besitzen einen trimetrischen Habitus, ihre Körperfarbe ist

hellmennigroth, die Oberflächenfarbe tief lasurblau. Ich kenne aufser dem Magnesiumplatincyanür keine Verbindung, welche eine so ausgezeichnete Farbenpracht besitzt.

Das Salz ist wasserhaltig, nimmt bei 40° C. unter Verlust von 1 Aeq. Wasser eine zinnoberrothe, bei 50 bis 60° eine tief kirschrothe Farbe an, und zeigt dabei grauen Metallschimmer. Bei weiterem Erhitzen wird es schön fleischroth, bei 200° C. endlich fast ganz weifs, unter Verlust von allem Wasser.

Durch Alkalien und kohlensaure Alkalien wird es in die betreffenden Platincyanürsalze verwandelt, unter Abscheidung von Bleioxyd.

Die bis jetzt ausgeführten Analysen, welche ich in der nächsten Zeit zu vervollständigen gedenke, gaben einen Wasser- und Bleigehalt, der sehr gut mit der Formel Pt^2Cy^3, 2 PbCy + 5 HO stimmt, der Platingehalt fiel jedoch immer etwas zu hoch aus.

Werfen wir endlich noch einen Blick auf die allgemeinen Beziehungen, in welchen die Cyanüre der Platinmetalle zu einander zu stehen scheinen, und auf die wahrscheinliche Stellung der Platinmetalle überhaupt im chemischen Systeme.

Wie schon Claus in seinen trefflichen Untersuchungen über die Platinmetalle richtig bemerkt, lassen sich dieselben nach ihren chemischen Reactionen und physikalischen Verhältnissen paarweise neben einander gruppiren.

Jedes dieser Paare wird gebildet aus einem Platinmetall von höherem Atom- und specifischem Gewichte und einem von niederem. Die Verbindungen derselben sind sowohl durch ihr chemisches Verhalten, als auch durch Isomorphismus innig mit einander verknüpft. So entsprechen sich :

Osmium und Ruthenium,
Iridium und Rhodium,
Platin und Palladium.

Dieses höchst auffallende Verwandtschaftsverhältnifs der drei Paare wird aber am evidentesten bewiesen durch die, jedem dieser Paare characteristischen Cyanverbindungen, welche in allen Beziehungen einander vollständig ähnlich sind, so zwar, dafs man ohne die Kenntnifs ihrer Entstehungsweise an ihrer Verschiedenheit fast zweifeln müfste. So entsprechen die einfachen Cyanüre des *Osmiums* und *Rutheniums* in der Zusammensetzung den Oxydulen, sie sind löslich in den Cyanmetallen der Alkalien und bilden mit 2 Aeq. derselben Doppelsalze, welche unter sich und mit den Ferrocyanverbindungen isomorph sind, z. B.

OsCy, 2 KCy + 3 HO,
RuCy, 2 KCy + 3 HO,
FeCy, 2 KCy + 3 HO.

Iridium und *Rhodium* bilden den Sesquioxydulen analog zusammengesetzte Cyanverbindungen, welche mit 3 Aeq. alkalischen Cyanüren dem Ferridcyankalium isomorphe Salze bilden, z. B. :

Ir^2Cy^3, 3 KCy,
Rh^2Cy^3, 3 KCy,
Fe^2Cy^3, 3 KCy,
Co^2Cy^3, 3 KCy u. s. w.

Von der dritten Gruppe endlich, dem *Platin* und *Palladium*, sind ebenfalls den Oxydulen entsprechende Cyanüre im isolirten Zustande bekannt, welche mit einem Aequivalent alkalischer Cyanüre Salze liefern, von denen einige mit den Nickelcyanüren durch Isomorphismus in näheren Beziehungen zu stehen scheinen. Platin (wohl auch Palladium) bildet noch eine zweite Reihe von Doppelcyanüren, in der ein bis jetzt noch nicht isolirtes Sesquicyanid enthalten ist.

Die auffallende Analogie, welche die Cyanüre des Osmiums und Rutheniums mit der Ferrocyangruppe und die des

Rhodiums und Iridiums mit der Ferridcyanreihe zeigen, führt unwillkürlich auf einen nicht unwesentlichen Zusammenhang der Platinmetalle mit den Eisenmetallen (Fe, Co, Ni). Und fürwahr dieser Zusammenhang scheint auch noch durch einige andere Thatsachen Bestätigung zu erlangen. So durch das Vorkommen von gediegenem Eisen in den russischen Platinerzen, durch den Isomorphismus dieser Metalle, durch ihre überaus ähnlichen physikalischen Eigenschaften, wie Härte, Glanz, Farbe, Dehn- und Schweifsbarkeit u. s. w., durch die grofse Aehnlichkeit der Chloride und Doppelchloride der beiden Metallgruppen, vornämlich aber durch das Verhältnifs, in welchem die Atom- und specifischen Gewichte dieser Metalle zu einander zu stehen scheinen.

Es lassen sich nämlich die Gruppen der Eisenmetalle und der Platinmetalle alle in Triaden ordnen, welche sich von allen übrigen Elementargruppen dadurch auszeichnen, dafs bei ihnen immer drei Metalle von fast gleichem specifischem und Atomgewichte zusammenstehen, und dafs sich zwischen diesen drei Triadengruppen eine grofse Regelmäfsigkeit von Abständen zeigt, indem sich die Aequivalente der Palladiumgruppe (Pd, Rh, Ru) durch eine Zunahme von nahezu 23 und die der Platingruppe (Pt, Ir, Os) von nahezu 3×23 von den Aequivalenten der Eisenmetalle (Fe, Ni, Co) unterscheiden. Eben so scheinen die specifischen Gewichte dieser Gruppen in dem Verhältnifs wie $8 : 8 + 4 : 8 + 3 \times 4$ zu stehen. Folgendes Schema wird diefs verdeutlichen:

	Fe,	Co,	Ni;	Pd,	Rh,	Ru;	Pt,	Ir,	Os;
Atomgewicht	28,	29,5,	29,5;	53,	52,	52;	99,	99,	99,5;
Spec. Gewicht	7,8,	8,5,	8,8;		11,5;			21,5.	

Wenn ich auf diese Beziehungen aufmerksam mache, so bin ich doch weit entfernt, aus denselben schon jetzt, bevor die Atomgewichte der Platinmetalle einer gründlichen Revision unterworfen sind, irgendwie Schlüsse ziehen zu wollen.

Gewifs sprechen aber für die Annahme eines Verwandtschaftsverhältnisses zwischen den Platin- und Eisenmetallen mehr Thatsachen, als für eine Verwandtschaft der ersteren mit der Stickstoffgruppe, welche Mallet*) in neuester Zeit hervorhob.

Laboratorium in Göttingen, August 1860.

Bestimmung der verschiedenen Oxydationsstufen im Braunstein;

von Dr. *Mohr*.

Die verschiedenen Braunsteinsorten sind Gemenge von

Manganoxyd Mn_2O_3 = 79,14

und Manganhyperoxyd MnO_2 = 43,57.

In der gewöhnlichen Braunsteinanalyse nach Fresenius und Will, oder durch Eisenoxydulsalze wird die ganze Menge des freien Sauerstoffs als Manganhyperoxyd berechnet. Aus obigen Zahlen ist einleuchtend, dafs 79,14 Theile Manganoxyd genau eben so viel Chlor entwickeln, als 43,57 Theile Manganhyperoxyd, dagegen bleiben im Rückstand bei Manganoxyd 2 Atome Chlor zu Manganchlorür verbunden, und bei Manganhyperoxyd nur 1 Atom, und nennen wir dieses Chlor die verlorene Salzsäure, so ist wieder einleuchtend, dafs man bei Mn_2O_3 doppelt so viel Salzsäure verliert, als bei MnO_2, auf eine gleiche Menge entwickelten und benutzten Chlors. Aus diesem Grunde ist es von Interesse, die Natur des Braunsteins genauer zu kennen.

*) Sill. Am. Journ. XXIX, 49.

Man wird die relativen Mengen beider Oxydationsstufen bestimmen können, wenn man einmal den freien Sauerstoff, und ein andermal das in dem Braunstein enthaltene Manganoxydul bestimmt. Allein diese Bestimmung ist auf dem gewöhnlichen Wege, wegen der Scheidung von Eisenoxyd, Kalk und der verschiedenen Fällungs-, Auswaschungs- und Glühungsoperationen eine sehr weitläufige. Wir gelangen auf einem leichten Wege zu diesem Ziele, wenn wir zu beiden Bestimmungen dieselbe Methode anwenden können. Wir wählen beispielsweise die gewöhnlich übliche von Fresenius und Will, nach welcher der Verlust an Kohlensäure direct auf der Wage bestimmt wird. Man wäge gleiche Theile desselben Braunsteins ab und bestimme den Kohlensäureverlust bei Hinzufügen von Kleesäure einmal direct an dem unveränderten Braunstein, und einmal, nachdem die zweite Portion durch lebhaftes Weifsglühen in die Oxydationsstufe Mn_3O_4 übergeführt worden ist.

Die aus dem unveränderten Braunsteine entwichene Kohlensäure heifse A,
und die aus dem weifsgeglühten B.

Die hieraus abzuleitenden Gröfsen sind :

1) der freie Sauerstoff p,
2) der Manganoxydulgehalt m.

Wenn aus der Wechselwirkung von Kleesäure und Manganoxyden Kohlensäure entweicht, so beträgt der freie Sauerstoff $\frac{8}{44}$ oder $\frac{2}{11}$ des Gewichtes der Kohlensäure. Denn in der Kleesäure sind bereits 3 At. Sauerstoff vorhanden und das vierte Atom Sauerstoff (8) auf 2 At. Kohlensäure (44) rührt vom Manganoxyd her.

Es ist demnach der freie Sauerstoff $p = \frac{2}{11} A.$ (1)

Glüht man jedes höhere Manganoxyd allein oder mit Eisenoxyd, so bleibt die Verbindung Mn_3O_4 übrig. Hier kommen 3 At. Manganoxydul Mn_3O_3 (106,71) auf 2 At. Kohlensäure (44), die aus dem 4. Atom Sauerstoff des Oxydoxyduls entstehen. Es ist also

$$44 : 106{,}71 = B : \text{Manganoxydul},$$

woraus

$$\text{Manganoxydul} = B \frac{106{,}71}{44} \text{ oder } m = 2{,}4272\ B. \qquad (2)$$

Enthalte nun der zu untersuchende Braunstein x Theile MnO_2 und y Mn_2O_3, so ist die erste Gleichung

$$x + y = m + p. \qquad (I)$$

Das Manganhyperoxyd enthält $\frac{8}{43{,}57} = 0{,}1836$ freien Sauerstoff, also x Hyperoxyd enthalten $0{,}1836 \cdot x$ freien Sauerstoff. Das Oxyd Mn_2O_3 enthält $\frac{8}{79{,}14} = 0{,}101$ freien Sauerstoff, also y Mn_2O_3 $0{,}101 \cdot y$ freien Sauerstoff. Die ganze Menge des freien Sauerstoffs ist aber schon oben unter (1) als p bestimmt worden, und es wird die zweite Gleichung

$$0{,}1836\ x + 0{,}101\ y = p \qquad (II).$$

Stellt man y aus I und II einander gleich, so ist

$$m + p - x = \frac{p - 0{,}1832\ x}{0{,}101},$$

$$0{,}101\ (m + p) - 0{,}101\ x = p - 0{,}1832\ x,$$

$$0{,}0822\ x = p - 0{,}101\ (m + p),$$

$$\text{endlich } x = \frac{p - 0{,}101\ (m + p)}{0{,}0822}$$

und sobald x bestimmt ist, findet sich y aus $I = m + p - x$.

Wir lassen hier eine wirklich ausgeführte Analyse folgen:

Von einem ordinären Braunstein von der Lahn wurden jedesmal 2 Grm. genau abgewogen und die eine Portion

weifsgeglüht. Aus der ersten Portion entwichen in dem bekannten Apparate von Fresenius und Will

1,135 Grm. CO_2, also $A = 1{,}135$ Grm.

und aus dem weifsgeglühten $B = 0{,}430$ Grm.

Daraus ist nun $p = \frac{2}{11} \cdot 1{,}135$; $p = 0{,}2068$

und $m = 0{,}430 \cdot 2{,}4272$ oder $m = 1{,}0437$

also $m + p = 1{,}2505$.

Substituiren wir die Werthe von m und p in die Gleichung für x, so ist

$$x = \frac{0{,}2068 - 0{,}101\ (1{,}2505)}{0{,}0822}$$

$$= \frac{0{,}2068 - 0{,}1263}{0{,}0822}$$

$$= \frac{0{,}0805}{0{,}0822} = 0{,}9793 \text{ Grm. } MnO_2$$

und $y = 1{,}2505 - 0{,}9793 = 0{,}2712$ Grm. Mn_2O_3, und da beide Mengen in 2 Grm. Braunstein enthalten waren, so berechnet sich der Procentgehalt zu

48,96 pC. MnO_2,

13,56 pC. Mn_2O_3.

Wir hätten nun noch die Uebereinstimmung dieser Resultate mit der gewöhnlichen Analyse nachzuweisen.

Die Kohlensäurebestimmung aus 2 Grm. unveränderten Braunsteins ergab oben 1,135 Grm. CO_2. Nach dem Ansatze 44 : 43,57 = 1,135 : x stellen die 1,135 Grm. CO_2 1,126 Grm. MnO_2 vor, und da diese in 2 Grm. Substanz enthalten waren, so würden sie 56,3 pC. Manganhyperoxyd ergeben, und diese Zahl wäre das gewöhnliche, im Braunsteinhandel abgegebene Attest.

Wir fanden aber 48,96 pC. MnO_2

und 13,56 pC. Mn_2O_3.

Nun ist aber der relative Werth des Oxydes Mn_2O_3 und des Hyperoxydes MnO_2 wie deren Atomgewichte 79,14 : 43,57, und darnach werden die gefundenen 13,56 pC. Mn_2O_3

$$= \frac{43{,}57 \,.\, 13{,}56}{79{,}14} = 7{,}465 \text{ pC. } MnO_2 \text{ sein.}$$

Fügen wir diese 7,465 pC. zu den gefundenen 48,960 pC., so erhalten wir

im Ganzen 56,425 pC. MnO_2, für welche wir direct 56,300 pC. MnO_2 gefunden hatten, also mit sehr befriedigender Uebereinstimmung.

Statt der Kohlensäurebestimmungsmethode kann man auch jede gute titrimetrische Methode anwenden : z. B. den Braunstein mit starker Salzsäure kochen und das entwickelte Chlorgas mit Jodkaliumlösung auffangen und mit Zehentunterschwefligsaurem Natron bestimmen. Unter Anwendung dieser Methoden wäre

1 CC. Zehentlösung = 0,0008 Grm. freier Sauerstoff
= 0,010671 Grm. Manganoxydul.

Auflösung der mafsanalytischen Aufgabe von Band CXVI, S. 128 dieser Annalen;

von *Demselben.*

Die Aufgabe war :

> Analytische Gewichtsbestimmungen ohne Anwendung von Gewichten, mit Mafsflüssigkeiten von unbekanntem Titer, der auch nicht untersucht und festgestellt werden darf, auszuführen.

1) Die erste eingegangene Lösung (Dr. Sch. in B..n) behandelt den Fall, daſs man sämmtliche Bestandtheile einer Verbindung mit derselben Maſsflüssigkeit ausmessen könne; z. B. Kupfer und Silber. Man scheidet erst beide durch Salzsäure und stellt durch Zink metallisches Kupfer und metallisches Silber dar. Löst man beide in Eisenchlorid und bestimmt das gebildete Eisenoxydul mit Chamäleon, so erhält man Zahlen, welche mit Zugrundelegung des Atomgewichts die Zusammensetzung der Legirung geben. Woher weiſs man aber, daſs eine Verbindung nur diesen und jenen Bestandtheil enthalte. Sobald ein dritter dazu kommt, der sich nicht mit derselben Maſsflüssigkeit bestimmen läſst, ist die Sache unmöglich.

2) Apotheker R. in M.....h setzt den Besitz von Normalflüssigkeiten voraus, was gegen die Bedingung der Aufgabe ist. Er nimmt dann das spec. Gewicht der zu untersuchenden Lösung und miſst sie mit der Pipette ab. Das geht nöthigenfalls bei ganz reinen Substanzen; wie aber, wenn der Körper viele Stoffe enthält, von denen einer bestimmt wenden soll?

3) Dr. St. in W...e geht von der gesättigten Kochsalzlösung, wie Liebig that, aus, und stellt darauf andere Flüssigkeiten. Es ist dieſs eine Feststellung der Maſsflüssigkeiten, die durch die Aufgabe ausgeschlossen ist.

4) Dr. H. in Pf...n berechnet aus dem spec. Gewicht einer Silberlösung ihren Gehalt an salpetersaurem Silber und stellt dann Kochsalzlösung und andere Flüssigkeiten darnach. Die Aufgabe ist hier ganz miſsverstanden. Es handelt sich nicht darum, Maſsflüssigkeiten ohne Gewichte herzustellen, sondern Analysen zu machen. Wie könnte man mit einer wie immer festgestellten Maſsflüssigkeit Analysen machen, wenn man den Körper nicht abwägen darf?

5) Dr. G. in B..n. Aehnlich wie Nr. 1, aber noch weniger ausführbar.

6) A. Ph. in G.....m beachtet das spec. Gewicht der Mafsflüssigkeit, was gegen die Bedingungen der Aufgabe ist. Aufserdem sind die meisten, welche das spec. Gewicht in Anspruch nehmen, der Ansicht, dafs bei Mischungen immer das mittlere spec. Gewicht herauskomme, was gegen die Erfahrung ist.

7) Fr. D. in L.....g will durch Sättigung eine kohlensaure Natronlösung von bestimmtem Gehalt darstellen. Diefs geht bei Kochsalz, aber nicht bei kohlensaurem Natron. Es ist immer eine Feststellung der Mafsflüssigkeit.

8) Gelöst wurde die Aufgabe zuerst von Hrn. Ph. Pauli auf den Union Alkali works, St. Helens, Lancashire in England, datirt vom 28. December 1860. „Man lege auf die eine Schale einer Wage chemisch-reines kohlensaures Natron und auf die andere ein gleiches Gewicht einer unbekannten Soda und messe sie mit derselben unbekannten Säure. Gesetzt, man habe im ersten Falle 15, im zweiten 11 CC. Säure verbraucht, so ist

$$15 : 11 = 100 : 73{,}33.$$

Die Soda enthält also 73,33 pC. kohlensaures Natron.“

Nachdem nun die Aufgabe gelöst ist, will ich noch bemerken, dafs ich eine Lösung derselben schon in meinem Titrirbuch I, S. 212 mitgetheilt hatte. Da heifst es Zeile 5 von unten: „gesetzt, man habe auf eine gewisse Menge Blutlaugensalz 80 CC. Chamäleon verbraucht und auf die gleiche Menge eines unreinen 70 CC., so ist die procentische Reinheit $\frac{70}{80}$ und setzt man, um Procente zu erhalten, $\frac{70}{80} = \frac{x}{100}$, so ist $x = \frac{70 \cdot 100}{80} = 87{,}5$ pC.“

Ich gebe zu, dafs ich damals die Sache schon in Händen hatte, ohne es zu wissen, denn erst später kam ich auf die Verallgemeinerung der Aufgabe.

Die Lösung der Aufgabe, für die Herr Pauli nur einen besonderen Fall anführt, ist allgemein die :

Man wäge gleiche Mengen der reinen Titersubstanz und der unreinen ab, messe sie mit derselben Flüssigkeit, so stellen die Cubikcentimeter für die reine Substanz 100 pC. vor und die andere Zahl proportional weniger. Gesetzt, man wolle den Eisengehalt eines Eisenerzes bestimmen, so legt man auf die Wage ein Stück Eisendraht, bringt es mit Erzpulver ins Gleichgewicht, löst beide zu Oxydul auf nach bekannten Methoden und bestimmt beide mit demselben Chamäleon. Will man Eisenoxyd bestimmen, so lege man statt Eisendraht Eisenoxyd auf. Hat man Potasche zu untersuchen, so legt man geglühtes reines kohlensaures Kali auf. Man wird einwenden, dafs man so zu jeder Analyse eine Titerstellung nothwendig habe. Das ist ganz leicht vermieden. Man lege auf die Wage einen Silbergroschen oder einen halben Franc und wäge damit den reinen und unreinen Körper ab. Die Anzahl Cubikcentimeter der Flüssigkeit für den reinen Körper gilt so lange man dieselbe Flüssigkeit und denselben Silbergroschen anwendet und man kann sie als die 100 pC. für denselben Körper auf die Flasche notiren.

Die Methode gestattet eine allgemeine Anwendung; sie schützt gegen Unrichtigkeit der Gewichte, und wenn man beide Stoffe hinter einander mifst, auch gegen die Aenderungen der Temperatur. Sie setzt nur voraus, dafs man die Substanz, welche man bestimmen will, im reinen Zustande in Händen habe. Wie löst man aber nun die Aufgabe, wenn sie so bleibt wie sie oben steht, mit der zusätzlichen Bedingung, „ohne dafs man den zu bestimmenden Körper im reinen Zustande in Händen habe“ ?

Nachschrift. — Mit Vergnügen bemerke ich, dafs nachträglich noch zwei richtige Auflösungen eingegangen sind, und zwar beide unter dem Datum des 4. Februar 1861 :

1) von Hrn. Dr. Hiller, stud. chem. in Heidelberg.

2) von Hrn. Ernst Dietrich, stud. chem. in Heidelberg.

Zugleich hat Dr. Hiller die von mir oben gestellte Aufgabe, wie sich die Sache gestalte, wenn man den reinen Körper nicht in Händen habe, gelöst, und zwar in gleicher Art, wie ich sie selbst gelöst habe. Hat man z. B. kein chemisch-reines Manganhyperoxyd als Vergleich für die Braunsteinanalyse, so könnte man, nach Hrn. Dr. Hiller, gleiche Mengen reines übermangansaures Kali oder doppeltchromsaures Kali mit dem zu untersuchenden Braunstein abwägen, beide durch Destillation mit Salzsäure in Chlor, resp. Jod umsetzen, und beide Flüssigkeiten mit derselben unbekannten Lösung von unterschwefligsaurem Natron ausmessen. Statt des erwähnten reinen übermangansauren Kali's würde man besser reines Jod mit dem Braunstein abwägen, das Jod in Jodkalium lösen und mit unterschwefligsaurem Natron messen, den Braunstein durch Destillation mit Salzsäure in Chlor, resp. durch Vorschlagen von Jodkalium in Jod umsetzen. Man hat nun noch den Werth des Jods in den Werth eines gleich schweren Gewichtes reinen Manganhyperoxydes umzusetzen, und zwar an den verbrauchten Cubikcentimetern des unterschwefligsauren Natrons selbst. Da 43,57 MnO_2 127 Jod in Freiheit setzen, so würde ein dem Jod gleiches Gewicht Manganhyperoxyd $\frac{127}{43,57}$ oder 2,915 mal so viel Jod, als sein eigenes Gewicht beträgt, in Freiheit setzen. Man hatte also die Cubikcentimeter des unterschwefligsauren Natrons, welche auf die dem Braunstein gleiche Menge Jod verbraucht wurden, mit 2,915 zu multipliciren und dann zu

verfahren, als hätte man chemisch-reines MnO_2 und gemeinen Braunstein abgewogen.

In Ermangelung von reinem kohlensaurem Natron könnte man reinen kohlensauren Kalk anwenden, und hätte die Cubikcentimeter der verbrauchten Säure mit $\frac{50}{53}$, d. h. $\frac{\text{1 At. kohlens. Kalk}}{\text{1 At. kohlens. Natron}}$ zu multipliciren.

Coblenz, den 7. Februar 1861.

Dr. Mohr.

Ueber das specifische Gewicht der Mischungen aus Alkohol und Wasser; nach *E. H. von Baumhauer* und *Pouillet.*

Bd. CXVI, S. 253 dieser Annalen wurde nach einer von Baumhauer gemachten Veröffentlichung mitgetheilt, dafs Dieser das spec. Gewicht der Mischungen aus Alkohol und Wasser von bestimmter Stärke erheblich anders gefunden, als diefs Pouillet aus den Angaben von Lowitz, Blagden u. Gilpin und Gay-Lussac abgeleitet hat. Wie Pouillet*) jetzt in einem Berichte über die vollständige Untersuchung Baumhauer's darlegt, hat Letzterer später die Ursache der Differenzen darin gefunden, dafs er mit Pouillet's Zahlen für das spec. Gewicht von Weingeist, der in 100 Vol. x Vol. Alkohol enthält, die von ihm für Weingeist, der aus x Vol. Alkohol und $100 - x$ Vol. Wasser gemischt war, erhaltenen Zahlen verglich, ohne auf die bei der Mischung von Alkohol und Wasser eintretende Volumveränderung Rücksicht zu nehmen. Wird hierauf Rücksicht genommen und die Reduction von Baumhauer's Resultaten und den Angaben der genannten

*) Compt. rend. LI, 1002.

anderen Forscher auf gleiche Umstände in richtiger Weise durchgeführt, so zeigt sich die befriedigendste Uebereinstimmung. In folgender Tabelle sind für wässerigen Weingeist, welcher in 100 Gewichtstheilen P Gewichtstheile wasserfreien Alkohol enthält, einmal die von Baumhauer erhaltenen Resultate : die spec. Gewichte der Flüssigkeiten für 15°, bezogen auf Wasser vom Maximum der Dichtigkeit als Einheit, angegeben, dann in den folgenden Columnen die spec. Gewichte nach Baumhauer, Gay-Lussac und Gilpin für 15°, bezogen auf Wasser von 15° als Einheit :

P	Baumhauer; bei 15°, gegen Wasser von 4°	Spec. Gewicht bei 15° gegen Wasser von 15° als Einheit		
		Baumhauer	Gay-Lussac	Gilpin
100	0,7941	0,7948	0,7947	„
95	0,8089	0,8096	0,8093	„
90	0,8225	0,8232	0,8232	0,8232
85	0,8357	0,8364	0,8363	0,8362
80	0,8484	0,8491	0,8488	0,8487
75	0,8602	0,8610	0,8610	0,8608
70	0,8720	0,8728	0,8729	0,8727
65	0,8838	0,8846	0,8847	0,8845
60	0,8954	0,8962	0,8963	0,8962
55	0,9068	0,9076	0,9077	0,9075
50	0,9179	0,9187	0,9188	0,9187
45	0,9288	0,9296	0,9296	0,9295
40	0,9387	0,9395	0,9398	0,9397
35	0,9482	0,9490	0,9493	0,9492
30	0,9569	0,9577	0,9578	0,9578
25	0,9642	0,9650	0,9652	0,9653
20	0,9706	0,9715	„	0,9721
15	0,9766	0,9775	„	0,9776
10	0,9830	0,9839	„	0,9840
5	0,9903	0,9912	„	0,9913

Berichtigung.

S. 18 dieses Bandes Zeile 9 von oben ist zu lesen einatomiges *statt* zweiatomiges.

Ausgegeben den 27. Februar 1861.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

BAND CXVIII.

(MIT DREI FIGURENTAFELN.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1861.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND XLII.

(MIT DREI FIGURENTAFELN.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1861.

Inhaltsanzeige des CXVIII. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Lemberg :

1. Ueber die Natur der Ketone; von August Freund aus Kenty in Galizien 1
2. Eine leichte Methode zur Darstellung von Zinkäthyl; mitgetheilt von L. Pebal 22
3. Notiz über das Cholestearin; von Prof. Planer . . 25
4. Analyse eines brennbaren Gasgemisches aus dem Salzbergwerke von Wieliczka; von L. Pebal 27
5. Ueber s. g. sauerstoffhaltige Radicale; von August Freund 33

Ueber Darstellung und quantitative Bestimmung der Molybdänsäure; von Dr. Arthur von Wich 43

Ueber das magnetische Chromoxyd; von Anton Geuther . . 61

Mittheilungen von T. Petersen :

1. Ueber die Destillationsproducte des Ricinusöls mit Natriumhydrat 69
2. Bestimmung des Sauerstoffs, insbesondere in den Oxydationsstufen des Stickstoffs 79
3. Ueber ein Erdharz von Baku 82

Kleinere Mittheilungen; von Hugo Schiff :

1. Darstellung von Stickoxydul auf nassem Wege . . . 84
2. Verbindungen des Glycerins mit den Säuren des Arsens 86
3. Ueber die Zertheilung des Phosphors durch Harn . . 88

Seite

4. Darstellung fein zertheilten Kupfers 89
5. Mercaptan aus Essigäther 90
6. Spec. Gewicht von Chlormagnesium-Lösungen . . . 90
7. Nachweis geringer Mengen gasförmiger schwefliger Säure 91
8. Demonstration der dunklen Flammenzone 93
9. Eine Gebläselampe 94

Aus dem Laboratorium der polytechnischen Schule in Hannover; von Dr. K. Kraut:

1. Zur Kenntniſs der Unterschwefelsäure 95
2. Ueber *Fleitmann* und *Henneberg's* phosphorsaure Salze; von H. Uelsmann 99
3. Ueber die Diamylphosphorsäure 102

Ueber die specifische Wärme der Gase; von R. Clausius . . 106

Bemerkungen zu der vorhergehenden Abhandlung über die spec. Wärme der Gase; von H. Buff 120

Ueber die Einführung von Wasserstoff in organische Verbindungen, und die Umwandlung der Salicylsäure in Gallussäure; von Prof. Kolbe 122

Ueber die chemische Constitution des Phillyrins; von C. Bertagnini und S. de Luca 124

Zweites Heft.

Ueber das Solanin und dessen Spaltungsproducte; von C. Zwenger und A. Kind 129

Untersuchungen über die chemischen Beziehungen zwischen Guanin, Xanthin, Theobromin, Caffeïn und Kreatinin; von Adolph Strecker 151

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Gieſsen:

1. Beitrag zur Kenntniſs der Krokonsäure; von H. Will 177
2. Ueber die Zusammensetzung und Entstehung der Rhodizonsäure; von Demselben 187
3. Verbindung des Nicotins mit Chlorbenzoyl; von Demselben 206

Seite

4. Ueber einige aus Brucin und Bromäthylen entstehende Verbindungen; von Dr. L. Schad 207

5. Ueber die Zusammensetzung des blauen Ultramarins; von Dr. Adolph Böckmann 212

Vermischte Beobachtungen aus dem Universitätslaboratorium zu Erlangen; mitgetheilt von E. v. Gorup-Besanez:

I. Analysen der Asche von Trapa natans und des Teichwassers, in welchem diese Pflanze bei Nürnberg vorkommt 220

II. Ueber eine einfache Gewinnung und Reindarstellung des Glycogens 227

III. Ueber Entschwefelung des Leucins 230

IV. Ueber die Anwendung des Ozons zur Reinigung alter vergilbter Drucke, Holzschnitte und Kupferstiche 232

V. Zur Kenntnifs des Glycyrrhizins 236

VI. Ueber Monobrombuttersäure und Bromvaleriansäure; von E. v. Gorup-Besanez und Th. Klincksieck 248

VII. Analysen glaukonitischer und kalkiger Sandsteine der Kreideformation bei Ortenburg in Niederbayern; von Dr. H. Rofshirt 251

Bemerkungen zu Kolbe's und Lautemann's Ansichten über die Natur des Glycols und Glyoxals; von H. Debus . . 253

Drittes Heft.

Ueber die Producte der Einwirkung des Platinmohrs auf Mannit; von E. v. Gorup-Besanez 257

Ueber die Spaltung der Piperinsäure mit Kalihydrat; von A. Strecker 280

Ueber die Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf Milchsäure; von Demselben 290

Ueber einige Verwandlungen des Arbutins; von Demselben . 292

Ueber Leucinsäure und einige Salze derselben; von P. Waage 295

Notiz über einige oxalursaure Salze; von Demselben . . . 301

Seite

Ueber die Verwandlungen des Benzoëanhydrids durch Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoffgas; von S. Mosling 303

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Geheimen Hofrathes Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden :

1. Untersuchungen über die Oenanthsäure und den Oenanthsäure-Aethyläther; von A. Fischer 307
2. Verhalten des Chlorkalks bei nach und nach erfolgender Behandlung mit Wasser, nebst Bemerkungen in Betreff seiner Constitution 317

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Kasan :

1. Ueber die Aethylmilchsäure; von Dr. A. Butlerow 325
2. Ueber das Acetylen; von M. Miasnikoff 330

Beiträge zur Kenntnifs der Gasabsorptionsgesetze; von Th. H. Sims 333

Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen; nach G. Kirchhoff und R. Bunsen 349

Ueber das Lösungsvermögen des wässerigen Weingeists; von Hugo Schiff 362

Vorläufige Notiz über Umwandlung der Salicylsäure in Oxysalicylsäure und Oxyphenylsäure; von Eduard Lautemann . . 372

Ueber Cyanäthylen und Bernsteinsäure; von Maxwell Simpson 373

Ueber das Terpilen-Dibromhydrat; von M. Berthelot . . . 376

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXVIII. Bandes erstes Heft.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Lemberg.

1. Ueber die Natur der Ketone;

von *August Freund* aus Kenty in Galizien.

(Aus den Sitzungsberichten der Kais. Academie in Wien vom Verf. mitgetheilt.)

Bekanntlich ist schon mehrfach*) die Ansicht ausgesprochen worden, dafs die Ketone Aether der Aldehyde seien. So wäre das Keton der Essigsäure Aldehyd, in dem der typische Wasserstoff durch Methyl vertreten ist. Diese wie es scheint von den meisten Chemikern getheilte Ansicht findet ihren Ausdruck in den Formeln :

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}$$ Acetylwasserstoff (Aldehyd)

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\right\}$$ **) Acetylmethyl (Aceton).

So sehr gerechtfertigt diese Ansicht durch die bis jetzt bekannten Bildungsweisen der Ketone auch sein mag, nament-

*) Chancel, Journ. d. Pharm. [3] XIII, 468; Gerhardt, in seinem Lehrbuch der organ. Chemie; vergl. Löwig, Pogg. Ann. L, 299 und Städeler, diese Annalen CXI, 289.

**) C = 12, H = 1, O = 16, S = 32, Cl = 35,5, Zn = 32,5, Na = 23.

lich durch die Bildung intermediärer (gemischter) Ketone [Williamson*) und Friedel**)], sowie durch die Arbeiten von Friedel: „Ueber die Umwandlung der Essigsäure zu Methylalkohol“ ***), dann „Ueber die Oxydation des Acetons zu Methyläther“ †), deren Resultate freilich von ihm selbst wieder theilweise in Zweifel gestellt worden sind ††), so ist doch nicht zu leugnen, dafs der Beweis für die Richtigkeit derselben in schlagender Weise erst durch directe Bildung dieser Körper geführt werden könne.

Von der Ansicht ausgehend, dafs man die Oxychloride einbasischer organischer Säuren als Aldehyde betrachten könne, in denen das eine Atom typischen Wasserstoffs gegen Chlor ausgetauscht ist, wofür die Thatsache spricht, dafs durch Einwirken von Chlor auf Aldehyd, wie diefs Wurtz †††) gezeigt hat, Chloracetyl erhalten werden kann, sah ich in den Chloriden sauerstoffhaltiger Radicale ein Mittel zur synthetischen Darstellung der Ketone: man brauchte nur das Chlor gegen ein Alkoholradical auszutauschen. Durch Einwirkung von Chloracetyl auf Zinkmethyl müfste, die obige Ansicht als richtig vorausgesetzt, das Keton der Essigsäure nach folgender Gleichung gebildet werden:

$$\underset{\text{Chloracetyl}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Zinkmethyl}}{\left.\begin{matrix}CH_3\\Zn\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acetylmethyl}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chlorzink.}}{\left.\begin{matrix}Zn\\Cl\end{matrix}\right\}}$$ *)

*) Diese Annalen LXXXI, 86.

**) Compt. rend. XLV, 1013 u. XLVII, 552 (diese Ann. CVIII, 122).

***) Daselbst XLVI, 1165 (diese Annalen CVII, 174).

†) Daselbst XLVII, 921 (diese Annalen CVIII, 388).

††) Daselbst XLVII, 973 (diese Annalen CVIII, 388).

†††) Ann. Ch. Phys. [3] XLIX, 58 (diese Annalen CII, 93).

*) Chiozza, diese Annalen LXXXV, 233 sprach schon früher dieselbe Idee zur Darstellung der Ketone aus; seine Notiz fiel mir jedoch erst in die Hände, als ich so weit mit dieser Arbeit vorgeschritten war, dafs ich eine vorläufige Mittheilung an die Kaiserliche Academie der Wissenschaften in Wien machen konnte.

Herr Prof. Pebal veranlafste mich, diesen Schlufs durch nachstehend mitgetheilte Versuche zu prüfen, welche ich unter seiner Leitung im hiesigen Universitätslaboratorium ausgeführt habe. Zum Ausgangspunkte der Untersuchung wurde die Einwirkung von Chloracetyl auf Zinkäthyl gewählt.

Acetyläthyl $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$. — Behufs der Darstellung von Zinkäthyl befolgte ich die Methode von Frankland *), nur mit dem Unterschiede, dafs ich mich statt des Frankland'schen kupfernen Digestors (der mir leider nicht zu Gebote stand) zugeschmolzener gläserner Röhren bediente. Ich verwendete etwa 40 Centimeter lange Röhren von 20 Millimeter Durchmesser im Lichten und 2 Millimeter Wanddicke, und beschickte jede mit einem Gemenge von 40 Grm. Jodäthyl mit 20 Grm. alkohol- und wasserfreiem Aether, nebst etwa 80 Grm. wohlgetrockneten und fein granulirten Zinks. Die Röhren wurden dann zugeschmolzen und jede für sich durch 12 bis 18 Stunden im Oelbade auf etwa 130° C. erhitzt; nach beendigter Einwirkung wurden dieselben geöffnet **) und deren flüchtiger Inhalt in die mit trockener Kohlensäure angefüllte und durch Schnee gekühlte Vorlage ***) abdestillirt. Hierauf wurde die zur Destillation dienende Verbindungsröhre aus dem Tubulus der Retorte herausgenommen, und dafür eine mit Chloracetyl gefüllte und durch einen zuvor wohlgetrockneten in den Tubulus passenden Kork gesteckte Glashahnpipette eingesetzt.

*) Diese Annalen XCV, 28.

**) Beim Abbrechen der Spitzen entwich keine bedeutende Gasmenge.

***) Die Vorlage bestand aus einer tubulirten Retorte, deren aufwärts gerichteter Hals mit dem untern Ende eines Liebig'schen Kühlers in Verbindung gesetzt war; das obere Ende des Kühlers stand mit einem trockenen leeren Kolben und wieder mit dem Kohlensäureapparat in Verbindung.

Ich liefs nun durch Oeffnen des Hahns einige Tropfen von Chloracetyl zufliefsen. Anfänglich war die Reaction ruhig und der Retorteninhalt färbte sich nur schwach gelblich; als ich jedoch darauf eine etwas gröfsere Menge von Chloracetyl zufliefsen liefs, wurde die Reaction äufserst stürmisch, der Retorteninhalt erhitzte sich bis zum Sieden, färbte sich dunkelroth, und nur völliges Einbetten der Retorte in Schnee konnte die Reaction mildern. Von da an wurde mit dem Zufliefsenlassen von Chloracetyl gröfsere Vorsicht beobachtet und dadurch erreicht, dafs die Reaction bis gegen das Ende ruhig verlief. Nach beendigter Einwirkung stellte das Product eine dunkelrothe dickliche Flüssigkeit dar, aus welcher beim Vermischen mit Wasser der gröfste Theil der Verbindung in noch unreinem Zustande abgeschieden wurde; ein weiterer Theil wurde durch Destillation der wässerigen, gröfstentheils Chlorzink enthaltenden Lösung, als im Destillate oben aufschwimmende Flüssigkeit erhalten.

Da diese Verbindung in Wasser zum Theil löslich ist, so fand ich es zweckmäfsig, das wässerige Destillat mit Chlorcalcium zu versetzen, worauf das in Lösung Befindliche abgeschieden wurde.

Die Flüssigkeiten wurden gesammelt, durch Schütteln mit einer schwachen Kalilösung von anhängender Säure befreit, hierauf mit geschmolzenem Chlorcalcium längere Zeit zusammengestellt und endlich von demselben abdestillirt. Die fractionirte Destillation wurde in einem Apparate vorgenommen, wie ihn Wurtz*) zu diesem Zwecke verwendet. Bei etwa 45° C. begann die Flüssigkeit zu sieden; als der Siedepunkt auf 74° C. gestiegen war, wurde die Vorlage gewechselt, und das zwischen 74° C. und 90° C. Uebergegangene

*) Siehe Lehrbuch der organ. Chemie von Kolbe I, 284.

besonders aufgefangen.*) Als die erste Portion nochmals fractionirt destillirt wurde, konnte noch ein Theil einer zwischen 74 und 80° C. siedenden Flüssigkeit davon getrennt werden; diese wurde mit der zwischen 74 und 90° übergegangenen gemengt und abermals fractionirt destillirt. Durch mehrere Male wiederholtes fractionirtes Destilliren, wobei immer die zwischen 74 und 85° siedenden Portionen besonders aufgefangen wurden, erhielt ich endlich eine zwischen 77,5 und 80,5° C. bei 742,1^{mm} Quecksilberdruck siedende Flüssigkeit, von der ein Theil zu den Analysen I. und II. verwendet wurde.

I. 0,3257 Grm. gaben mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt 0,7767 Grm. Kohlensäure und 0,3205 Grm. Wasser.

II. 0,2722 Grm. gaben ebenso 0,6505 Grm. Kohlensäure und 0,2692 Grm. Wasser.

	Gefunden		Berechnet nach der Formel
	I.	II.	C_4H_8O
C	65,03	65,17	66,66
H	10,94	10,99	11,11
O	24,03	23,84	22,23
	100,00	100,00	100,00

Aus dem zu gering gefundenen Kohlenstoffgehalte schlofs ich auf eine Verunreinigung der Substanz mit Wasser; sie wurde nochmals über scharf getrocknetem kohlensaurem Kali abdestillirt, wodurch jedoch, wie aus der Analyse III. ersichtlich, die Zusammensetzung nicht geändert wurde.

III. Es gaben nämlich 0,3457 Grm. von der nochmals über kohlensaurem Kali abdestillirten Substanz 0,8248 Grm. Kohlensäure und 0,3403 Grm. Wasser, welche Daten folgender procentischen Zusammensetzung entsprechen :

*) Als Rückstand blieb noch eine geringe Menge einer dunkelen ölartigen Substanz im Kölbchen zurück; da es jedoch bei nachheriger Destillation unmöglich war, daraus eine zur Analyse geeignete Flüssigkeit von constantem Siedepunkt zu erhalten, so konnte auch die Natur dieser Verbindung nicht ermittelt werden.

C	65,06
H	10,94
O	24,00
	100,00.

Ich glaubte daher, dafs eine andere Verunreinigung den geringen Kohlenstoffgehalt bedinge.

Da mich ein Vorversuch gelehrt hatte, dafs diese Substanz mit saurem schwefligsaurem Natron eine krystallisirbare Verbindung eingeht, so wurde die Gesammtmenge der Substanz mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron zusammengebracht. Sie löste sich darin unter Wärmeentwickelung, und beim Erkalten gestand sie zu einer Masse äufserst kleiner Krystallblättchen. Diese wurden zwischen dicken Lagen von Fliefspapier durch Pressen von anhängender Mutterlauge so gut als möglich befreit und mehrere Tage unter dem Recipienten einer Luftpumpe über Schwefelsäure stehen gelassen. Ein kleiner Theil derselben wurde zu den später anzuführenden Analysen verwendet, das Uebrige aber mit einer Lösung von kohlensaurem Kali destillirt. Im Destillate befanden sich zwei Schichten, die obere bestand aus dem etwas Wasser haltigen Acetyläthyl, die untere aus einer Lösung desselben in Wasser, aus welcher auf Zusatz von Chlorcalcium der gröfste Theil abgeschieden wurde. Die aufschwimmende Flüssigkeit wurde abgehoben, mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammengebracht und nach etwa 24 Stunden abdestillirt.

Bei der Destillation ging die ganze Menge der Substanz bei einem Quecksilberdruck von 737,8^{mm} zwischen 77,5 und 78° C. über. Sie stellte eine leicht bewegliche Flüssigkeit dar, von angenehmem ätherischem, an Aceton erinnerndem, doch stärkerem Geruche. Von derselben wurde nun zu der Analyse IV. verwendet.

IV. 0,2510 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,6047 Grm. Kohlensäure und 0,2497 Grm. Wasser, entsprechend einer procentischen Zusammensetzung von :

C	65,70
H	11,05
O	23,25
	100,00.

Der immer noch zu gering gefundene Kohlenstoffgehalt (während der Wasserstoffgehalt mit der vorausgesetzten Zusammensetzung übereinstimmt) liefs mich vermuthen, dafs doch nichts anderes als eine geringe Beimengung von Wasser, in Folge unvollständigen Trocknens, den geringen Kohlenstoffgehalt bedinge, da Wasser und eine Substanz von der Zusammensetzung C_4H_8O genau denselben procentischen Wasserstoffgehalt haben. Es wurde defshalb die Substanz nochmals mit frisch geschmolzenem und in kleine Kügelchen ausgegossenem Chlorcalcium durch mehrere Tage in Berührung gelassen und hierauf untersucht, ob nicht etwa Chlorcalcium in Lösung gegangen war, und da diefs nicht der Fall, mit dieser Substanz (ohne dafs man dieselbe nochmals destillirt hätte) geradezu drei Kügelchen angefüllt, von denen zwei zur Analyse und eines zur Dampfdichtebestimmung verwendet wurden.

V. 0,2595 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,6313 Grm. Kohlensäure und 0,2608 Grm. Wasser.

VI. 0,2833 Grm. gaben 0,6899 Grm. Kohlensäure und 0,2850 Grm. Wasser.

Hieraus ergiebt sich :

	Gefunden		Berechnet für
	V.	VI.	C_4H_8O
C	66,36	66,43	66,66
H	11,16	11,18	11,11
O	22,48	22,39	22,23
	100,00	100,00	100,00.

Wie aus diesen zwei Analysen ersichtlich, war die Vermuthung einer Beimengung von Wasser gerechtfertigt, und kann somit kein Zweifel über die Zusammensetzung der Verbindung bestehen.

Die Analyse der Verbindung dieses Körpers mit saurem schwefligsaurem Natron unter dem Recipienten der Luftpumpe über Schwefelsäure so lange gelassen, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand, ergab folgende Resultate :

I. 0,7590 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,6835 Grm. Kohlensäure und 0,3263 Grm. Wasser.

II. 0,6402 Grm. gaben ebenso 0,5817 Grm. Kohlensäure und 0,2735 Grm. Wasser.

III. 1,0965 Grm. gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,4912 Grm. schwefelsaures Natron.

Hieraus ergiebt sich :

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	C_4H_5O, $NaHO$, SO_2
C	24,56	24,78	—	27,27
H	4,77	4,74	—	5,11
Na	—	—	14,48	13,07.

Berücksichtigt man, dafs diese Verbindung nur durch Abpressen zwischen Fliefspapier gereinigt werden konnte, und dafs selbst bei dem sorgfältigsten Abpressen immer noch etwas Mutterlauge hängen bleibt, so darf es nicht befremden, dafs der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zu gering, hingegen der Natriumgehalt zu hoch gefunden wurde; doch geht aus den Resultaten der Analyse deutlich genug hervor, dafs man es mit einer Verbindung von Acetyläthyl mit saurem schwefligsaurem Natron, und zwar in dem vorausgesetzten Verhältnisse, zu thun hatte. Wie lose übrigens das Acetyläthyl gebunden ist, geht daraus hervor, dafs beim Erhitzen auf 100° C. die Verbindung schon Acetyläthyl und schweflige Säure abgiebt und schliefslich nur schwefligsaures Natron mit einer kaum merklichen Spur von organischer Substanz zurückbleibt.

Zur Feststellung des Moleculargewichts vom Acetyläthyl wurde die Dampfdichte, und zwar nach der Methode von Gay-Lussac bestimmt. Die folgenden Daten sind *einem* Versuche entnommen, nur für verschiedene Temperaturen beobachtet. Das zur Kalibrirung des Rohrs verwendete Mafsgefäfs faſste 223,7 Grm. Quecksilber von 16° C. und entspricht 31,45 Volumen der Kalibrirungstabelle.

Gew. der angew. Substanz in Gramm.	Beobacht. Vol., corrigirt bez. d. Kalibrirung und des Meniscus	Höhe der Quecksilbersäule im Rohr bei der beobachtet. Temperatur in Millimetern.	Barometerstand b. 20,6° C. in Millim.	Beobachtete Temperatur °C.	Gefunden. sp. Gew. d. Dampfes b. 0° C. u. 760^{mm} Druck	Berechn. d. sp. Gew. des Dampfes f. die Formel C_4H_8O u. eine Condensirung auf 4 Vol.
0,2731	326,2	204,2	737,7	121,0	2,5292	2,4932
—	323,7	206,7	—	116,0	2,5289	—
—	321,6	208,8	—	112,0	2,5295	—
—	320,0	210,3	—	108,6	2,5275	—
—	317,7	212,7	—	104,5	2,5304	—
—	314,7	215,8	—	100,0	2,5394	—
—	311,8	218,7	—	95,0	2,5434	—

Aus den Analysen der Flüssigkeit, sowie der der Verbindung mit saurem schwefligsaurem Natron, endlich aus dem gefundenen specifischen Gewichte des Acetyläthyldampfes geht hervor, dafs die Formel C_4H_8O nicht nur das Atomverhältnifs von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, sondern auch das Moleculargewicht ausdrückt, und dafs die Substanz in der That nach folgender Gleichung gebildet wird:

$$\underset{\text{Zinkäthyl}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Zn\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chloracetyl}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acetyläthyl}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chlorzink.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Zn\end{matrix}\right\}}$$

Propionyläthyl $\left.\begin{matrix}C_3H_5O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$. — In ähnlicher Weise wie das Acetyläthyl wurde auch das Propionyläthyl dargestellt. Das verwendete Chlorpropionyl war durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf reine Propionsäure dargestellt worden. Die

ersten Tropfen von Chlorpropionyl bewirkten mit dem ätherhaltigen Zinkäthyl keine sichtliche Reaction; erst als das Gefäfs erwärmt wurde, wobei ein Theil Aether abdestillirte, trat eine energische Reaction ein, die jedoch im Verlaufe der Operation weniger stürmisch wurde, und nachdem ein Theil von Chlorpropionyl schon in Wechselwirkung getreten war, bis gegen das Ende der Operation, regelmäfsig von Statten ging. Jeder zum Zinkäthyl hineinfallende Tropfen von Chlorpropionyl bewirkte ein Zischen, ähnlich dem, welches beim Zusammenbringen von rauchender Schwefelsäure mit Wasser entsteht.

Nach beendigter Operation wurde das rohe Propionyläthyl mit Wasser abgeschieden, durch Schütteln mit schwacher Kalilauge von anhängender Säure befreit, über geschmolzenem Chlorcalcium entwässert und hierauf destillirt. *) Durch wiederholte fractionirte Destillation erhielt ich eine bei 737,2^{mm} Quecksilberdruck zwischen 100 und 101° C. siedende farblose Flüssigkeit, leicht beweglich, von angenehmem, eigenthümlichem, an Aceton erinnerndem Geruche, leicht entzündlich und mit leuchtender Flamme verbrennend.

I. 0,4277 Grm. dieser Verbindung gaben mit Kupferoxyd und im Sauerstoffstrom verbrannt 1,0910 Grm. Kohlensäure und 0,4468 Grm. Wasser.

II. 0,3320 Grm. gaben ebenso 0,8482 Grm. Kohlensäure und 0,3485 Grm. Wasser.

Daraus ergiebt sich :

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_5H_{10}O$
C	69,56	69,67	69,77
H	11,60	11,66	11,63
O	18,84	18,67	18,60
	100,00	100,00	100,00.

*) Auch hier blieb bei der fractionirten Destillation ein Theil einer bei viel höherer Temperatur siedenden Flüssigkeit zurück, deren Natur jedoch nicht ermittelt werden konnte, und zwar aus eben den Gründen, wie bei der neben Acetyläthyl gebildeten Substanz

Durch Aetzkali wird diese Verbindung nicht wesentlich angegriffen; 0,3714 Grm. von dieser Substanz, die über festem Aetzkali abdestillirt worden, gaben bei der Verbrennung 0,9408 Grm. Kohlensäure und 0,3883 Grm. Wasser, was einer procentischen Zusammensetzung von C 69,09, H 11,62, O 19,29 entspricht.

Durch Zusammenbringen dieser Verbindung mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Natron habe ich keine krystallisirte Verbindung bekommen. Das auf gewöhnliche Weise durch trockene Destillation von propionsaurem Kalk dargestellte Propion gab unter *denselben Umständen*, wie ich mich durch wiederholte Versuche überzeugt habe, ebenfalls keine krystallisirte Verbindung. Man mag die Lösung von saurem schwefligsaurem Natron mit Propion noch so lange schütteln, so scheidet sich doch bei ruhigem Stehen das Propion an der Oberfläche wieder ab.

Aus der gefundenen Zusammensetzung geht hervor, dafs auch diese Verbindung ähnlich wie das Acetyläthyl gebildet worden ist, nach folgender Gleichung :

$$\underset{\text{Zinkäthyl}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Zn\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chlorpropionyl}}{\left.\begin{matrix}C_3H_5O\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Propionyläthyl}}{\left.\begin{matrix}C_3H_5O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chlorzink}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Zn\end{matrix}\right\}}$$

Acetylmethyl $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\right\}$. — Diese Verbindung wurde durch Einwirkung von Chloracetyl auf Zinkmethyl dargestellt

Das zur Darstellung von Zinkmethyl verwendete Jodmethyl wurde auf gewöhnliche Weise aus käuflichem, vor der Verwendung über Aetzkalk abdestillirtem Holzgeist dargestellt; das rohe Jodmethyl, *wiederholt* mit Wasser gewaschen, darauf über Chlorcalcium entwässert und destillirt, hatte einen constanten Siedepunkt von 43° C. *)

*) Bekanntlich ist der käufliche Holzgeist oft mit Aceton verunreinigt; da jedoch dasselbe in Wasser löslich ist, so hätte für den

Etwa 316 Grm. dieses Jodmethyls wurden mit dem gleichen Volumen alkoholfreien Aethers gemischt, mit wasserfreier Phosphorsäure einige Zeit geschüttelt, hierauf in Glasröhren, deren jede etwa 80 Grm. von granulirtem Zink enthielt, vertheilt, diese zugeschmolzen und darauf durch etwa 12 Stunden im Oelbade auf 130° C. erhitzt. Nach dieser Zeit war die Einwirkung beendigt, das Jodmethyl in Zinkmethyl umgewandelt und der flüssige Inhalt der Röhren durch aufgelöstes Jodzink dickflüssig geworden. Die Röhren wurden nun geöffnet (hierbei entwich eine bedeutendere Menge von Gas, als bei Darstellung des Zinkäthyls) und deren Inhalt in ein Kölbchen abdestillirt, in welchem dann das unreine Zinkmethyl (Gemenge von Zinkmethyl, Aether und dem allenfalls der Einwirkung des Zinks entgangenen Jodmethyl) fractionirt destillirt wurde.

Es wurden zwei Portionen aufgefangen; die erste bestand aus verhältnifsmäfsig weniger Zinkmethyl und mehr Aether, die zweite war das reinere Zinkmethyl mit nur wenig Aether. Mit dieser letzteren reineren Portion wurde zuerst Chloracetyl zusammengebracht und dasselbe aus einer Glashahnpipette tropfenweise zum Zinkmethyl gebracht. *)

Fall, dafs ein Theil desselben durch Jodwasserstoff nicht verändert worden wäre, dieser durch das wiederholte Waschen des Jodmethyls wenigstens bis auf unbedeutende Spuren in Lösung gehen müssen; in dieser Meinung bestärkte mich der constante Siedepunkt des Jodmethyls.

Nach Kane wird das Aceton durch Jodwasserstoff in Mesityljodür C_3H_5J, nach Friedel in Jodmethyl umgewandelt; beide Angaben der genannten Chemiker bedürfen übrigens der Bestätigung, da Ersterer sein Mesityljodür nicht analysirt, Letzterer aber die Resultate seiner Arbeit (diese Annalen CVIII, 388) später als zweifelhaft betrachtete, indem sein verwendetes Aceton sich als unrein erwies.

*) Bei dem Zufliefsenlassen von Chloracetyl, ebensowohl bei dieser wie auch den vorigen Reactionen, mufs grofse Vorsicht anem-

Die ersten Tropfen schienen ganz ruhig einzuwirken; plötzlich jedoch wurde die Reaction stürmisch und der Inhalt des Kölbchens erwärmte sich bis zum Sieden; es wurde defshalb der Zufluſs von Chloracetyl unterbrochen, und erst dann wieder neue Mengen desselben zugelassen, als die erste stürmische Reaction vorüber war. Nachdem auf diese Art eine gewisse Menge von Chloracetyl mit dem Zinkmethyl in Wechselwirkung getreten war, verlief die Reaction ruhiger, bis endlich keine Einwirkung mehr stattfand, worauf mit dem Zufluſs von Chloracetyl eingehalten wurde. Das während der Reaction in reichlicher Menge sich entwickelnde Gas wurde aufgefangen, die Kohlensäure durch Aetzkali, der Aetherdampf durch rauchende Schwefelsäure absorbirt und hierauf das rückständige Gas eudiometrisch analysirt. Das Resultat der Analyse wird unten angeführt werden.

Die erhaltene schwerbewegliche dunkelroth gefärbte Flüssigkeit wurde mit Wasser vermischt der Destillation unterworfen. Im Destillate fanden sich zwei Schichten, die untere, eine Lösung von Acetylmethyl in Wasser, wurde mit einer hinreichenden Menge von Chlorcalcium versetzt und hierauf aus dem Wasserbade abdestillirt. Die oben aufschwimmende, gelblich gefärbte, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit war nur in sehr geringer Menge vorhanden, so daſs mit ihr die zur Ermittelung ihrer Natur erforderlichen Versuche nicht angestellt werden konnten.

Mit der zuerst aufgefangenen, mehr Aether und weniger Zinkmethyl enthaltenden Portion wurde in derselben Weise

---

pfohlen werden, indem es oft geschieht, daſs die ersten Tropfen entweder gar nicht, oder doch ganz ruhig einzuwirken scheinen, plötzlich aber eine so stürmische Reaction eintritt, daſs man eine Explosion des Apparates fürchten muſs.

verfahren, wie im Vorhergehenden angegeben *), nur mufste hierbei die Reaction erst durch gelindes Erwärmen eingeleitet werden; nachdem einmal die Reaction begonnen hatte, war äufsere Erwärmung nicht mehr nöthig. Da es schien, als würde die rothe Färbung, welche immer erst gegen das Ende der Operation wahrgenommen wurde, durch einen Ueberschufs von Chloracetyl bedingt, so wurde aus dem Kölbchen von Zeit zu Zeit eine kleine Probe mit Wasser zusammengebracht, um zu sehen, ob noch unzersetztes Zinkmethyl (durch Bildung von Zinkoxyd bemerkbar) zugegen war. Allein selbst bei einem Ueberschufs von Zinkmethyl trat schon rothe Färbung ein.

Nach beendigter Einwirkung, während welcher dieselbe Gasentwickelung wie früher stattfand, wurde das Product der Einwirkung vor dem Vermischen mit Wasser im Wasserbade destillirt. Die erhaltene ätherische Flüssigkeit enthielt eine nicht unbedeutende Menge von Acetylmethyl, welche durch Schütteln mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Natron in Form einer krystallisirbaren Verbindung abgetrennt werden konnte. Der Rückstand wurde hierauf mit Wasser vermischt und im Oelbade destillirt. Das Destillat bestand aus zwei Schichten; die wässerige wurde in derselben Weise behandelt, wie die vorerwähnte, bei der ersten Einwirkung erhaltene, die oben aufschwimmende aber aus den oben angegebenen Gründen unberücksichtigt gelassen.

---

*) Es mufs bemerkt werden, dafs bei Behandlung der verhältnifsmäfsig mehr Aether und weniger Zinkmethyl enthaltenden Portion eine gröfsere Ausbeute an Acetylmethyl erhalten wurde, als bei jener von Aether gröfstentheils befreiten; es mag diefs daher rühren, dafs bei Anwesenheit von mehr Aether die Einwirkung weniger stürmisch ist, und somit auch nicht weiter greifende Zersetzungen eintreten können.

Beide immer noch etwas Wasser haltende Portionen von Acetylmethyl wurden mit geschmolzenem Chorcalcium entwässert und der fractionirten Destillation unterworfen.

Das Acetylmethyl begann bei 55° C. zu sieden und war bei 63° C. vollständig übergegangen.

Es wurde in zwei getrennten Portionen aufgefangen: die erste, zwischen 55 und 56° C. bei 729,7^{mm} Quecksilberdruck siedende Portion machte den gröfseren, die zweite, zwischen 56 und 63° C. aufgefangene den kleineren Theil aus. Bei der Analyse zeigten beide die gleiche Zusammensetzung, und der höhere Siedepunkt der zweiten Portion dürfte durch Ueberhitzung des Dampfes bedingt worden sein.

Die mit I. bezeichnete Analyse wurde mit einem zwischen 55 und 56° C., die mit II. bezeichnete mit einem zwischen 56 und 63° C. aufgefangenen Theil vorgenommen.

I. 0,2872 Grm. gaben mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt 0,6435 Grm. Kohlensäure und 0,2702 Grm. Wasser.

II. 0,3060 Grm. gaben ebenso 0,6881 Grm. Kohlensäure und 0,2846 Grm. Wasser.

Daraus ergiebt sich:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für C_3H_6O
C	61,11	61,34	62,07
H	10,45	10,34	10,34
O	28,44	28,32	27,59
	100,00	100,00	100,00.

Da jedoch beide Analysen mit der theoretischen Formel nicht gut übereinstimmen, so mufste ich glauben, dafs die analysirten Substanzen entweder noch nicht vollends entwässert, oder aber mit einer Flüssigkeit von niedrigerem Kohlenstoffgehalte verunreinigt waren.

Um mich von der Richtigkeit der ersteren Vermuthung zu überzeugen, liefs ich die zwischen 55 und 56° C. siedende Portion von Acetylmethyl mit kleinen Kügelchen von geschmolzenem Chlorcalcium mehrere Tage stehen, und ver-

wandte, da durchaus kein Chlorcalcium in Lösung gegangen war, dieselbe unmittelbar zu den Analysen III. und IV., sowie zur später anzuführenden Bestimmung der Dampfdichte.

III. 0,2481 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,5617 Grm. Kohlensäure und 0,2347 Grm. Wasser.

IV. 0,2582 Grm. gaben 0,5842 Grm. Kohlensäure und 0,2440 Grm. Wasser; entsprechend einer procentischen Zusammensetzung von:

	III.	IV.
C	61,75	61,70
H	10,51	10,50
O	27,74	27,80
	100,00	100,00.

Die Resultate dieser letzten zwei Analysen stimmen mit der vorausgesetzten Zusammensetzung gut überein, und rechtfertigen somit die Voraussetzung, dafs den zuerst analysirten Substanzen noch Wasser beigemengt war. Die zwischen 56 und 63° C. übergegangene Portion von Acetylmethyl wurde mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium zusammengebracht; sie löste sich darin unter beträchtlicher Wärmeentwickelung. Nach dem Erkalten schieden sich weifse perlmutterglänzende Blättchen aus, welche zwischen dicken Lagen von Fliefspapier wiederholt abgepreſst, im Vacuum über Schwefelsäure so lange getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand, und darauf analysirt wurden.

I. 0,9262 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,7046 Grm. Kohlensäure und 0,3400 Grm. Wasser.

II. 0,9485 Grm. gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,4530 Grm. schwefelsaures Natron.

Hieraus folgt:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_3H_6ONaHOSO_2$
C	20,75	—	22,22
H	4,08	—	4,32
Na_2O	—	20,85	19,13

Berücksichtigt man die Unvollkommenheit der allein anwendbaren Methode (Abpressen zwischen Fliefspapier) zur

Reinigung so leicht zerleglicher Verbindungen, wie die der Ketone mit sauren schwefligsauren Alkalien, so darf es nicht befremden, dafs die Resultate der Analyse mit der Theorie nicht besser übereinstimmen. Immerhin characterisiren sie die analysirte Substanz hinlänglich als eine Verbindung von Acetylmethyl mit saurem schwefligsaurem Natron, und zwar in dem vorausgesetzten Verhältnisse.

Zur Feststellung des Moleculargewichts des Acetylmethyls wurde die Dampfdichte nach Gay-Lussac bestimmt. Auch hier sind die angeführten Daten *einem und demselben* Versuche entnommen.

Gew. der angew. Substanz in Gramm.	Beobacht. Vol., corrigirt bez. d. Meniscus und der Kalibrirung	Höhe der Quecksilbersäule im Rohr bei der beobachtet. Temperatur in Millimetern.	Barometerstand b. 19,6° C. in Millim.	Beobachtete Temperatur °C.	Gefunden. sp. Gew. d. Dampfes b. 0° C. u. 760^{mm} Druck	Berechn. d. sp. Gew. des Dampfes f. die Formel C_8H_6O u. eine Condensirung auf 4 Vol.
0,2803	360,5	170,4	739,1	95,0	2,063	2,008
—	358,2	172,9	—	91,0	2,064	—
—	354,9	176,2	—	87,5	2,075	—
—	353,8	177,2	—	85,5	2,073	—
—	351,6	179,2	—	81,5	2,071	—

Aus den angeführten Analysen der Flüssigkeit und ihrer Verbindung mit saurem schwefligsaurem Natron, sowie aus der Dampfdichte derselben ist ersichtlich, dafs die untersuchte Substanz Acetylmethyl war.

Es könnte jedoch der Einwurf gemacht werden, dafs das zur Darstellung verwendete Jodmethyl, ungeachtet der auf die Reinigung desselben verwendeten Vorsicht und des constanten Siedepunktes, wenn nicht mit Aceton, welches in seinen Eigenschaften mit dem im Vorhergehenden untersuchten und beschriebenen Acetylmethyl vollkommen übereinstimmt, so doch möglicherweise mit einem Derivate des

Acetons, welches unter diesen Umständen zu Aceton regenerirt worden sein konnte, verunreinigt war.

Um diesem Einwurfe zu begegnen, wurde derselbe Versuch der Darstellung mit chemisch-reinem, aus oxalsaurem Methyläther dargestellten Methylalkohol angestellt.

Das dargestellte Jodmethyl *), dessen Siedepunkt bei einem Quecksilberdrucke von $735{,}9^{mm}$ zu $41{,}7^{0}$ C. constant gefunden war, wurde analysirt und erwies sich, wie aus der im Nachfolgenden angeführten Analyse ersichtlich ist, als vollkommen rein.

0,8231 Grm. gaben mit Kupferoxyd bei vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt 0,2513 Grm. Kohlensäure und 0,1591 Grm. Wasser.

	Gefunden	Berechnet für CH_3J
C	8,33	8,45
H	2,15	2,11

Dieses Jodmethyl wurde auf bereits erwähnte Weise in Zinkmethyl umgewandelt und das Zinkmethyl mit Chloracetyl in Wechselwirkung gebracht. Es wurde auch unter diesen Umständen eine, mit der im Vorhergehenden beschriebenen vollkommen identische, durch den dem Aceton eigenen Geruch, Löslichkeit in Wasser nach allen Verhältnissen, sowie durch die Verbindung mit saurem schwefligsaurem Natron characterisirte Substanz erhalten, so dafs kein Zweifel mehr obwalten kann, dafs das Acetylmethyl, ähnlich dem Acetyl- und Propionyläthyl, und zwar der Hauptsache nach gebildet wird wie folgt:

$$\underset{\text{Zinkmethyl}}{\begin{matrix}CH_3\\Zn\end{matrix}} + \underset{\text{Chloracetyl}}{\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}} = \underset{\text{Acetylmethyl}}{\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}} + \underset{\text{Chlorzink.}}{\begin{matrix}Cl\\Zn\end{matrix}}$$

*) Bei Anwendung von chemisch-reinem Holzgeist thut man besser, mehr Jod anzuwenden, als in den Lehrbüchern angegeben wird. Ich habe nahezu die theoretische Menge von Jod genommen.

Das bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Zinkmethyl gebildete Gas wurde nach Absorption der Kohlensäure, der Spuren von Sauerstoff, welche allenfalls beigemengt sein konnten, und des Aetherdampfes, ins Eudiometer gebracht und analysirt.

		Vol., corr. bez. der Kalibr. u. d. Menisc.	Druck in Metern	Temperatur °C.	Red. Vol. auf 0°C. u. 1 Meter Druck
Angewandtes Gas	feucht	92,7	0,1732	18,7	13,64
Nach Zusatz von Luft	feucht	401,4	0,4827	18,8	175,23
Nach Zus. v. Sauerstoff	feucht	435,5	0,5181	18,1	205,32
Nach der Explosion	feucht	408,7	0,4917	18,5	182,16
Nach Absorption der Kohlensäure		393,6	0,4628	18,8	170,42
Nach Zusatz von Wasserstoff		590,1	0,6555	18,6	362,09
Nach der Explosion . . .		478,7	0,5438	19,6	242,89

Contraction = 23,16 Vol.
Gebildete Kohlensäure = 11,74 Vol.
Verbrauchter Sauerstoff = 24,23 Vol.

Unter der Voraussetzung, dafs der brennbare Theil des Gasgemisches reiner Methylwasserstoff gewesen wäre, hätten auf 23,16 Volume Contraction 11,58 Volume Kohlensäure gebildet werden müssen und wären 23,16 Volume Sauerstoff zur Verbrennung erforderlich gewesen. Die erhaltenen Zahlen stimmen so nahe mit der gemachten Annahme, dafs der Schlufs, das bei der Reaction gebildete brennbare Gas sei Methylwasserstoff gewesen, gerechtfertigt erscheint. Es scheint, dafs das Auftreten von Methylwasserstoff einer Nebenzersetzung seinen Ursprung verdankt und mit der Bildung jener mit Wasser nicht mischbaren Substanz zusammenhängt.

Wahrscheinlich bildet sich auch bei der Einwirkung von Chloracetyl und Chlorpropionyl auf Zinkäthyl ein Gas, welches mit dem Auftreten jener schwerer flüchtigen Substanzen im Zusammenhange stehen dürfte. Ich vermuthe, dafs dieses Gas Aethylwasserstoff sein wird, doch bin ich erst später

(bei Darstellung des Acetylmethyls) darauf aufmerksam geworden, und es hat mir an Material gefehlt, die Versuche zu wiederholen.

Benzoyläthyl $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$. — Bringt man Chlorbenzoyl zu reinem Zinkäthyl (auf eine ätherische Lösung des letzteren scheint es nicht einzuwirken), so erhält man nach dem Vermischen des Einwirkungsproductes mit Wasser als oben aufschwimmende Schicht eine mit Wasser nicht mischbare, gelblich gefärbte Flüssigkeit von angenehmem, an Benzoëäther und die Blüthen der wilden Kastanie erinnerndem Geruche, starkem Lichtbrechungsvermögen, entzündlich und mit leuchtender, stark rufsender Flamme verbrennend. Der Siedepunkt wurde um 117° C. gefunden. Da jedoch die Substanz nicht vollkommen rein war, wie die im Nachfolgenden angeführten Analysen ersichtlich machen, und einen um etwa 70° C. niedrigeren Siedepunkt hatte, als das von Friedel *) dargestellte, 2 Aeq. Kohlenstoff und Wasser weniger enthaltende Benzoylmethyl, so wäre der Versuch in gröfserem Mafsstabe zu wiederholen. Ich hatte nur über eine äufserst geringe Menge von Substanz zu verfügen und konnte somit an eine Reindarstellung nicht denken; doch geht aus den angeführten Analysen zur Genüge hervor, dafs unter diesen Umständen Benzoyläthyl gebildet wird.

I. 0,3311 Grm. gaben mit CuO und Sauerstoff verbrannt 0,9660 Grm. Kohlensäure und 0,2422 Grm. Wasser.

II. 0,3122 Grm. gaben ebenso 0,9138 Grm. Kohlensäure und 0,2280 Grm. Wasser.

	Gefunden		Berechnet für $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$
	I.	II.	
C	79,56	79,82	80,60
H	8,13	8,11	7,46
O	12,31	12,07	11,94
	100,00	100,00	100,00.

*) Compt. rend. XLV, 1013 (diese Annalen CVIII, 123).

Aus dieser Untersuchung geht unzweifelhaft hervor, dafs durch Wechselwirkung von Chloracetyl und Zinkmethyl das gewöhnliche Aceton, durch Einwirkung von Chlorpropionyl und Zinkäthyl Propion gebildet wird.

Die analoge Bildungsweise und die Eigenschaften des Acetyläthyls characterisiren auch diesen Körper als Keton; ein gleiches gilt vom Benzoyläthyl, und es geht daraus hervor, dafs der Begriff der Ketone nicht blofs auf jene Körper, welche aus der Ameisensäurereihe hervorgehen, anwendbar ist. Die Existenz des letztgenannten Körpers ist ein Beweis mehr für die Richtigkeit der Anschauungsweise, nach welcher das Benzophenon in die Reihe der wahren Ketone gehört.

Die Siedepunkte der drei ersten Verbindungen, sowie der ihnen dem Kohlenstoffgehalte nach zunächst stehenden Ketone, deuten auf eine constante Zunahme derselben um circa 22° C. für einen Zuwachs von CH_2, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt.

Aceton (Acetylmethyl) C_3H_6O 56,3° C. 760^{mm} Kopp. 55 bis 56° C. bei 729,7^{mm} Freund.

Acetyläthyl C_4H_8O 77,5 bis 78° C. 737,8^{mm} Freund.

Propion (Propionyläthyl) $C_5H_{10}O$ 100° C. bei ?^{mm} Morley. 100 bis 101° C. 737,2^{mm} Freund.

Valerylmethyl? $C_6H_{12}O$ 120° C. bei ?^{mm} Williamson.

Butyron (Butyrylpropyl?) $C_7H_{14}O$ 144° C. bei ?^{mm} Chancel.

Die Siedepunkte des gröfsten Theils der noch weiter als Ketone beschriebenen Körper zeigen so grofse Abweichungen von dieser Regel, dafs nur von einer wiederholten Untersuchung dieser Körper und ihrer Darstellung nach der in dieser Abhandlung angegebenen Weise eine Aufklärung dieser Regellosigkeit zu erwarten ist. *)

*) So weit sich der Erfolg chemischer Reactionen voraussehen läfst, ist durch die von Freund beschriebene Reaction dem Chemiker

2. Eine leichte Methode zur Darstellung von Zinkäthyl; mitgetheilt von *L. Pebal.*

Bei der Darstellung von Zinkäthyl nach dem älteren Frankland'schen Verfahren bemerkte A. Freund, dafs

die Möglichkeit der Darstellung von Ketonen mit den verschiedenartigsten Combinationen von Säure- und Alkoholradicalen an die Hand gegeben.

Ein besonderes Interesse aber bietet die Reaction noch deſshalb, weil sie erlaubt, mit den Ketonen Körper zu vergleichen, deren Analogie, obgleich nahe gelegt durch die schon vorher gangbare Anschauungsweise von der Natur der Ketone, bis jetzt nicht hervorgehoben werden konnte, weil die entscheidende Thatsache fehlte.

Vergleicht man die Beziehungen zwischen Essigsäure, Chloracetyl, Aldehyd und Aceton mit den Beziehungen zwischen phosphoriger Säure, Phosphorchlorür, Phosphorwasserstoff und Triäthylphosphin, so kann man eine gewisse Analogie zwischen Aldehyd und Phosphorwasserstoff einerseits und zwischen Aceton und Triäthylphosphin andererseits nicht verkennen. Ich will damit sagen, daſs es mir nicht sinnlos scheint, mit den Ketonen Körper in eine Reihe zu stellen, welche von anorganischen Säuren abstammen.

In der Phosphorsäurereihe würde ein Körper von der Zusammensetzung des Triäthylphosphinoxydes die Stelle des Ketones einnehmen. Es schien mir der Mühe werth, zu versuchen, ob sich Triäthylphosphinoxyd direct nach Art der Ketone aus Phosphoroxychlorid und Zinkäthyl darstellen lasse. Ueber diese Reaction, sowie über die Einwirkung anderer Oxychloride anorganischer Säuren, namentlich der Chlorschwefelsäure auf Zinkäthyl, werde ich später Mittheilungen machen.

Freund's Siedepunkt- und Dampfdichtebestimmungen machen nicht die Ansprüche von Constantenbestimmungen mit physikalischer Genauigkeit. Namentlich hätten die Temperaturangaben, obschon sorgfältig gearbeitete Thermometer von Geissler in Berlin angewendet worden sind, auf Grundlage einer Calibrirung und neuerlichen Bestimmung der Normalpunkte corrigirt werden sollen. Die Zeit, welche Freund in meinem Laboratorium noch zubringen konnte, war zur Bearbeitung des physikalischen Theiles der Untersuchung zu kurz geworden, in Folge dessen diese einem anderen jungen Chemiker überlassen werden muſste.

Pebal.

Zink, welches schon wiederholt zu diesem Zwecke gedient hatte, auf Jodäthyl schon bei gewöhnlicher Temperatur einwirkte.

Die Vortheile, welche ich mir von einer Methode zur Darstellung von Zinkäthyl ohne Anwendung hoher Temperaturen versprach, bewogen mich, Herrn v. Wolfskron mit Versuchen in dieser Richtung zu beauftragen. Diese zeigten, dafs man Zinkäthyl in beliebiger Menge, ohne den kostspieligen Apparat von Frankland, in gewöhnlichen Glaskolben oder Retorten darstellen könne.

Ich theile nun im Folgenden das Verfahren mit, welches ich seither wiederholt mit günstigem Erfolge eingeschlagen habe.*)

Gleiche Volume Jodäthyl und Aether (das Mengenverhältnifs, welches Frankland angiebt), mit wasserfreier Phosphorsäure vollständig entwässert, werden in die Retorte D, Fig. 1 zu granulirtem, mit Schwefelsäure angeätztem und nach dem Abwaschen scharf getrocknetem Zink gebracht.**) Nachdem man den Apparat mit Kohlensäure gefüllt hat, läfst man ihn durch etwa 6 Stunden stehen, *ohne zu erwärmen.****)

*) In den Abbildungen 1 und 2 bezeichnen A, A′ Kohlensäureentwickelungsapparate, a, a′ Chlorcalciumröhren, B, B′ kleine Kolben mit concentrirter Schwefelsäure. Die kleinen Gläser C, C′ C″ enthalten etwas Quecksilber als Sperrflüssigkeit; ebenso ist in der Flasche E das Manometerrohr e mit Quecksilber abgesperrt. Im Destillationsrohr g steckt ein Thermometer.

**) Es wurden bei jeder Darstellung mehrere Unzen Jodäthyl auf einmal in die Retorte gebracht. Ich zweifle nicht, dafs man noch viel mehr Jodäthyl auf einmal in Zinkäthyl umwandeln könnte.

***) Bei einem Versuche erfolgte eine heftige Explosion, als die Retorte unmittelbar nach dem Füllen mit Kohlensäure erwärmt worden war. Ich mufs es dahingestellt sein lassen, ob diese Explosion in einer zu heftigen Reaction, oder in einem Versehen ihren Grund hatte. Nach der Versicherung derjenigen, welche dabei die Aufsicht führten, war die Manometerröhre oben offen. Es mufs also wohl die Einwirkung zu heftig gewesen sein.

Nach dieser Zeit wird das Caoutchoucrohr b mit einer Schraubenklemme geschlossen, hierauf das Wasserbad d nahe zum Kochen und endlich das Wasserbad c gelinde erwärmt. Ist ein Theil der ausgedehnten Kohlensäure durch das Rohr i entwichen, so schliefst man das Caoutchoucrohr f und sorgt nur dafür, dafs das Quecksilber durch das oben offene Manometerrohr e nicht auslaufe. Es läfst sich die Temperatur des Wasserbades leicht so regeln, dafs in der Retorte ein Druck von etwa $^1/_4$ Atmosphäre stationär wird, ohne dafs man nöthig hat, die Operation unausgesetzt zu beaufsichtigen. Nach etwa 6 Stunden ununterbrochenen Erwärmens kann man die Einwirkung als beendigt annehmen.

Will man das Erwärmen unterbrechen, so hat man, um während des Erkaltens der Gefäfse das Eindringen von Luft zu verhindern, nur nöthig, das Manometerrohr oben zu schliefsen, dagegen bei f und b die Communication wieder herzustellen und langsam Kohlensäure zu entwickeln. Inzwischen hat man den Apparat Fig. 2, an welchem die Retorte vorläufig noch fehlt, mit Kohlensäure gefüllt.

Ist nun die Bildung des Zinkäthyls vollendet, so verbindet man unter beständigem Zuleiten von Kohlensäure aus beiden Entwickelungsapparaten den geneigten Hals der Retorte mit dem Kolben F und destillirt den Inhalt der Retorte, nachdem man b mit einer Schraubenklemme geschlossen, aus einem mit dem Wasserbade vertauschten Oelbade in den Kolben F über, vorausgesetzt, dafs man sich durch weitere fractionirte Destillation *reines* Zinkäthyl verschaffen will. Begnügt man sich jedoch mit einem vielfach verwendbaren Gemenge von Zinkäthyl und Aether (etwa mit kleinen Mengen unzersetzten Jodäthyls verunreinigt), so ist der Kolben F überflüssig und man hat den Retortenhals unmittelbar in das Kühlrohr zu stecken.

Selbstverständlich läfst sich der Apparat auch sofort zu weiteren Versuchen mit dem gewonnenen Zinkäthyl benutzen. Will man z. B. eine Flüssigkeit anf Zinkäthyl einwirken lassen, so nimmt man das Rohr h aus dem Kork und steckt dafür eine Glashahnpipette in die Oeffnung. Bei heftigen Reactionen gebildete Dämpfe condensiren sich im Kühler und fliefsen zurück.

Hat man Kohlensäureapparate zur Verfügung nach Art des Wasserstoffentwickelungsgefäfses an der Döbereiner'schen Zündmaschine, so läfst sich, wie leicht einzusehen, der Apparat noch einfacher und zweckmäfsiger einrichten.

3. Notiz über das Cholestearin;

von Prof. *Planer*.

Die Bedeutung, welche das Cholestearin für den Physiologen durch sein Vorkommen im thierischen Organismus und namentlich durch sein constantes Auftreten bei allen regressiven Metamorphosen thierischer Gewebe gewinnt, bewog mich vor einiger Zeit, Versuche über diesen Körper namentlich zu dem Zwecke anzustellen, um denselben aus seiner isolirten Stellung im chemischen Systeme zu befreien und dadurch vielleicht Anhaltspunkte zur Beurtheilung seiner Rolle im Thierkörper zu gewinnen.

Die Hinweisung auf die Richtung der einzuschlagenden Versuche schien mir in der Bemerkung Gerhardt's: „D'après la composition de ces hydrocarbures (Cholestériline et Cholestérone) la cholestérine semble être une espèce d'alcool" zu liegen. (Traité de chim. org. par Gerhardt III, 739.)

Nach dem Rathe Prof. Pebal's liefs ich Phosphorchlorid auf Cholestearin einwirken, wodurch ich eine Chlorver-

bindung des Cholestearins erhielt, die ich zur Darstellung anderer den Derivaten der Alkohole analoger Verbindungen des Cholestearins benutzen wollte. Noch mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt, erschien Berthelot's Notiz in den Compt. rend. XLVII : „Sur plusieurs alcools nouveaux", in Folge deren ich die Fortsetzung meiner Versuche über diesen Körper einstellte.

Aus der in Ann. ch. phys. [3] LVI (d. Ann. CXII, 356) ausführlich erschienenen Arbeit Berthelot's ersehe ich jedoch, dafs das von mir auf dem genannten Wege dargestellte Chlorcholestearyl eine wesentlich andere Verbindung sei, als die von Berthelot durch Erhitzen von Salzsäure und Cholestearin in einer zugeschmolzenen Röhre erhaltene, welche er als eine nicht krystallisirbare, durchscheinende harzartige Substanz beschreibt, deren Chlorgehalt beständig abnimmt.

Dieses bestimmt mich, auf das von mir dargestellte Chlorcholestearyl aufmerksam zu machen, namentlich da diese Verbindung zur genauen Feststellung der Formel des Cholestearins ganz geeignet ist und wahrscheinlich auch mit Erfolg zum Ausgangspunkte der Darstellung anderer Verbindungen dieses Körpers benutzt werden könnte.

Die Einwirkung von Phosphorchlorid geht schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich lebhaft vor sich; man erhält eine braungefärbte dickflüssige Substanz, welche bald krystallinisch erstarrt und durch Auspressen, wiederholtes Auskochen in Wasser und Umkrystallisiren in Aether und Alkohol sehr leicht zu reinigen ist. Das Chlorcholestearyl bildet bei langsamer Krystallisation aus Alkohol lange nadelförmige Krystalle, bei rascher aus Aetherweingeist einen krümlichen Krystallbrei; dieselben sind in Aether leicht, in Weingeist schwer löslich, enthalten kein Krystallwasser, schmelzen ungefähr beim Siedepunkt des Wassers; die geschmolzene Substanz zeigt während des Erkaltens im auf-

fallenden Lichte eine lebhaft violette, bei durchgehendem eine gelblichgrüne Farbe, bei vollständigem Erkalten nimmt dieselbe wieder krystallinisches Gefüge an. Die Verbindung ist sehr schwer zerlegbar, selbst Kochen mit concentrirter Kalilauge verändert dieselbe nicht.

Da die vorläufig vorgenommenen Analysen der Substanz von verschiedenen Bereitungen Zahlen lieferten, aus welchen wenigstens die constante Zusammensetzung der Substanz hervorgeht, führe ich dieselben hier an.

Die Verbrennungen wurden mit chromsaurem Blei vorgenommen, zur Chlorbestimmung wurde die Substanz mit Kalikalk in einem Verbrennungsrohr zerstört.

I. 0,439 Substanz gaben 1,287 CO_2 und 0,4425 HO.

II. 0,448 (von einer anderen Bereitung) 1,308 CO_2 und 0,4505 HO.

III. 0,540 Substanz lieferten 0,1904 AgCl.

IV. 0,613 Substanz lieferten 0,2122 AgCl.

Aus den erhaltenen Zahlen berechnen sich für 100 Theile:

	I.	II.	III.	IV.	berechnet	
C	79,95	79,62	—	—	C_{52}	79,89
H	11,19	11,17	—	—	H_{43}	11,01
Cl	—	—	8,71	8,55	Cl	9,09.

4. Analyse eines brennbaren Gasgemisches aus dem Salzbergwerke von Wieliczka;

von *L. Pebal.*

Gelegentlich eines Besuches der Grube von Wieliczka wurde meine Aufmerksamkeit auf eine Stelle gelenkt, wo brennbares Gas in nicht unbeträchtlicher Menge einem Spalte im Steinsalz entströmt.

Das Vorkommen brennbarer Gase in Steinsalzlagern ist zwar schon vielfach beobachtet worden; doch sind nur wenige vollständig durchgeführte Analysen solcher Gasarten bekannt. *) Eine Untersuchung des erwähnten Gasstromes schien mir daher, namentlich in Hinsicht auf die von Bunsen ermittelte Zusammensetzung des im Knistersalz eingeschlossenen Gasgemisches, nicht werthlos.

Die Ausströmungsöffnung befindet sich an der Decke eines durch Abbau von Steinsalz entstandenen weiten Raumes (Kammer) in einem der liefer liegenden Stockwerke der Grube. Sie bildet anfangs eine Höhlung von etwa $^1/_2$ Fufs Durchmesser, verengt sich jedoch nach oben bald so, dafs man sie mit der Hand nicht weiter verfolgen kann. Nähert man ihr ein Licht, so schlägt eine 2 bis 3 Fufs lange Flamme heraus, welche sich aber rasch verkleinert und nach wenigen Secunden in der Höhlung ruhig verlischt. Nach Verlauf von etwa 10 Minuten kann man den Versuch mit demselben Erfolge wiederholen. **)

Es war nicht möglich, das Gas (nachdem die Oeffnung mit feuchtem Lehm verstopft worden war) durch seinen eigenen Druck durch ein System von Aufsammlungsröhren zu treiben. Wahrscheinlich ist das nicht die einzige Oeffnung, durch welche das Gas den Ausweg findet. Es blieb also nichts übrig, als in die vom Lehmverschlufs befreite Oeffnung so tief als möglich eine Glasröhre zu stecken, diese mit den Aufsammlungsröhren und letztere endlich mit einem engen, etwa 5′ langen Caoutchoucrohre zu verbinden, aus welchem in Ermangelung eines Aspirators das Gas mit dem Munde

*) Eine Zusammenstellung älterer Beobachtungen findet man in Pogg. Annal. XVIII, 602.

**) Diese Gasquelle war den Bergleuten im Herbste 1858, als ich das Gas aufsammelte, schon sein Jahren bekannt. Vermuthlich existirt sie heute noch.

angesogen wurde. Ein Zurücktreten des Gases aus dem Munde in die Röhren liefs sich leicht und sicher dadurch verhüten, dafs man das Caoutchoucrohr nach jedesmaligem Ansaugen mit den Fingern fest zusammendrückte. Dabei mufste allerdings von vornherein darauf verzichtet werden, die atmosphärische Luft ganz auszuschliefsen und einen möglicherweise vorhandenen Sauerstoffgehalt des Gases nachzuweisen. Nach mehr als hinreichend langem Durchsaugen wurden die Röhren zugeschmolzen.

Das Gas verursachte im Munde einen widerlichen Geschmack; auch sein Geruch, gleich demjenigen, welcher sich im ganzen Bergwerke bemerklich macht, ist nicht angenehm: doch erinnert er nicht an Schwefelwasserstoff. Letzterer konnte in dem *aufgesammelten* Gase nicht nachgewiesen werden; zur Prüfung in der Grube selbst fehlten mir die Mittel.

Die Analyse wurde nach den Methoden von Bunsen ausgeführt.

I. Absorptionsrohr.

	Vol.	°C.	Druck in Metern	Vol. bei 0° u. 1^{m} Druck
Anfängliches Gasvolumen .	135,3	5,2	0,7235	96,06
Nach Absorption der Kohlensäure	133,5	5,0	0,7241	94,93
Nach Absorption des Sauerstoffs	123,2	6,0	0,6847	82,54

II. Von Kohlensäure und Sauerstoff befreites Gas.

Anfangsvolumen	79,3	6,2	0,6537	50,69
Nach Absorption von wasserfreier Schwefelsäure . .	78,5	5,4	0,6582	50,67

III. Nach Behandlung mit wasserfreier Schwefelsäure im Eudiometer.

Anfangsvolumen	158,0	4,0	0,2487	38,73
Nach Zusatz von Sauerstoff	235,6	4,9	0,3268	75,64
Nach der Explosion . . .	200,7	5,0	0,2902	57,20
Nach Absorption der Kohlensäure	180,9	4,0	0,2691	47,98
Nach Zulassung v. Wasserstoff	424,2	4,4	0,5131	214,20
Nach der Explosion . . .	358,6	5,3	0,4505	158,48

Unter der Voraussetzung, der brennbare Theil des Gasgemisches sei Grubengas allein gewesen, hätte man :

	Gefunden	Berechnet
Grubengas	9,32	9,22
Contraction	18,44	18,44
Gebildete Kohlensäure . .	9,22	9,22
Verbrannter Sauerstoff . .	18,34	18,44
Stickstoff	29,41	29,51

Die Uebereinstimmung ist so grofs, dafs die Annahme einer Beimengung anderer brennbarer Gase unzulässig wäre.

Die Volumverminderung durch Behandlung des Gases mit wasserfreier Schwefelsäure in Nr. II. fällt in die Grenze der unvermeidlichen Beobachtungsfehler. Dennoch hielt ich eine Analyse des mit Schwefelsäure *nicht* behandelten Gasantheils nicht für überflüssig, weil sich selbst Spuren eines Dampfes von gröfserem Moleculargewichte durch eine Aenderung der Verhältnisse zwischen Contraction, gebildeter Kohlensäure und verbranntem Sauerstoff bemerklich machen konnten.

IV. Von Kohlensäure und Sauerstoff befreites, mit wasserfreier Schwefelsäure *nicht* behandeltes Gas.

	Volum.	°C.	Druck in Metern	Vol. bei 0° u. 1^{m} Druck
Anfangsvolumen	122,7	5,2	0,2057	24,77
Nach Zusatz von Sauerstoff	184,1	5,7	0,2667	48,10
Nach der Explosion . . .	159,3	6,1	0,2818	36,12
Nach Absorption der Kohlensäure	138,9	6,3	0,2226	30,22
Nach Zusatz von Wasserstoff	343,2	6,0	0,4270	143,40
Nach der Explosion . . .	295,1	6,0	0,3798	109,67

Macht man dieselbe Voraussetzung wie oben, so ergiebt sich eine minder grofse Uebereinstimmung der Zahlen :

	Gefunden	Berechnet
Grubengas	5,76	5,99
Contraction	11,98	11,98
Gebildete Kohlensäure . .	5,90	5,99
Verbrannter Sauerstoff . .	12,07	11,98
Stickstoff	19,01	18,78

Indessen fallen die Abweichungen so nahe an die Grenze der Beobachtungsfehler, dafs Schlüsse auf die Quantität und die Natur des dem Gase nach Absorption der Kohlensäure und des Sauerstoffes möglicherweise noch beigemengten Riechstoffes unberechtigt erscheinen würden.

Das aufgesammelte Gasgemisch hatte sonach folgende Zusammensetzung :

Stickstoff	65,47
Kohlensäure	1,18
Schwefelwasserstoff . .	0,00
Wasserstoff	0,00
Kohlenoxyd	0,00
Sauerstoff	12,90
Grubengas	20,45
	100,00.

Da der den Geruch des Gases bedingende Stoff sich in den Resultaten der Analyse kaum bemerklich machte, so konnte er auch nur in Spuren vorhanden sein.

Da das Gas aus der weiten Oeffnung mit einem sehr geringen Druck ausströmt, so findet der relativ grofse Sauerstoffgehalt seine einfache Erklärung in einer Beimengung diffundirter atmosphärischer Luft. Man wird daher der Wahrheit sehr nahe kommen, wenn man zur Ermittelung der ursprünglichen Zusammensetzung des Gases den Sauerstoff mit der entsprechenden Menge von Stickstoff geradezu in Abzug bringt.

Sonach würde das Gas folgende Zusammensetzung haben :

Stickstoff	43,76
Kohlensäure	3,06
Grubengas	53,18
	100,00

Diese Bestandtheile und die Abwesenheit von freiem Wasserstoff characterisiren das Gemenge als entstanden durch sogenannte freiwillige Zersetzung organischer Substanzen.

Zur Vergleichung der Mengenverhältnisse führe ich einige Analysen ähnlicher Gasgemenge von Bunsen an.*)

	Aus einem Teiche des botan. Gartens in Marburg		Aus dem Knistersalze von Wieliczka
	Im Sommer	Im Winter	
	1.	2.	3.
Stickstoff	49,39	18,03	10,35
Kohlensäure	3,10	5,36	2,00
Sauerstoff	0,17	0,00	2,98
Grubengas	47,37	76,61	84,60

Nr. 1 stimmt sehr nahe überein mit der angeführten Zusammensetzung des frei ausströmenden Gases von Wieliczka. Dagegen hat das Gas aus dem Knistersalze einen verhältnifsmäfsig grofsen Sauerstoff- und dafür geringen Stickstoffgehalt. Der Unterschied ist immerhin so grofs, dafs es erlaubt sein dürfte, auf verschiedene Verhältnisse bei der Bildung beider Gasgemenge zu schliefsen. Dieser Unterschied würde um so greller hervortreten, wenn es erlaubt wäre, anzunehmen, dafs dem Gase aus dem Knistersalze atmosphärische Luft beigemischt worden sei. Auffallend ist es jedenfalls, dafs Stickstoff und Sauerstoff fast genau in dem Verhältnisse der atmosphärischen Luft gefunden worden sind. 10,35 Vol. N würden nämlich 2,74 Vol. O verlangen. Gefunden wurden 2,98 Vol. O. Diese Annahme als richtig vorausgesetzt, wäre das im Knistersalze eingeschlossene Gas, gleich dem von Bunsen untersuchten Gase aus einem Schlammvulkan bei Bulganak in der Krim **), abgesehen von dem kleinen Kohlensäuregehalt, reines Grubengas. ***)

*) Pogg. Annalen LXXXIII, 251.

**) Gasometrische Methoden, Seite 157.

***) Zur Beurtheilung, ob diese Annahme berechtigt sei, fehlen mir alle Daten. Bunsen führt diese Analyse bei einer Gelegenheit

5. Ueber s. g. sauerstoffhaltige Radicale;

von *August Freund*.

Die wichtigen Arbeiten von Gerhardt über die Oxychloride, sowie über die Anhydride der einbasischen Säuren, haben es nahe gelegt, dafs Verbindungen dargestellt werden könnten, welche zu den Aldehyden in einem ähnlichen Verhältnisse ständen, wie die Anhydride zu den Säuren. Ich meine hier die fälschlich s. g. (sauerstoffhaltigen) Radicale. Zum Beispiele :

C_2H_3O | C_2H_3O	C_2H_3O | H	C_2H_3O | C_2H_3O | O	C_2H_3O | H | O
Acetyl	Acetylwasserstoff (Aldehyd)	Essigsäure-anhydrid	Essigsäure

Es ist auch bereits Chiozza *) gelungen, ein solches s. g. Säureradical, das Cumyl, darzustellen, indem dieser Chemiker Cumylkalium auf Chlorcumyl einwirken liefs.

Auf Anregung des Herrn Prof. Pebal stellte ich Versuche an, welche die Darstellung der s. g. Säureradicale aus der Ameisensäurereihe zum Zwecke hatten.

Ich vermuthete, dafs durch Einwirkung von Natrium auf das Oxychlorid einer einbasischen Säure Chlornatrium und die entsprechende Natriumverbindung gebildet werden könne, welche letztere, auf ein weiteres Molecul von Oxychlorid einwirkend, abermals Chlornatrium und das s. g. Säureradical bilden könne, nach folgender Gleichung :

$$\begin{matrix} R' \\ Cl \end{matrix}\Big| + \begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix}\Big| = \begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\Big| + \begin{matrix} R' \\ Na \end{matrix}\Big|$$

$$\begin{matrix} R' \\ Na \end{matrix}\Big| + \begin{matrix} R' \\ Cl \end{matrix}\Big| = \begin{matrix} R' \\ R \end{matrix}\Big| + \begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\Big|$$

an, wo es gar nicht darauf ankommt, ob das Gas rein oder mit atmosphärischer Luft gemengt sei. Das Stück Knistersalz, welches ich besitze, ist leider so unrein und zerklüftet, dafs ich bei einer Untersuchung des Gases einer Beimengung von atmosphärischer Luft von vornherein gewifs sein könnte.

*) Compt. rend. XXXV, 225 (diese Ann. LXXXIV, 102).

Meinen ersten Versuch stellte ich mit nach der Methode von Béchamp dargestelltem Chloracetyl an. Da jedoch Natrium allein auf Chloracetyl selbst in der Wärme nicht einwirkte, so bediente ich mich des Natriumamalgams. Dieses bestand aus 90 Theilen Quecksilber und 10 Theilen Natrium und liefs sich leicht pulvern. Doch auch mit diesem bin ich zu keinem günstigen Resultate gelangt. Denn bringt man in Chloracetyl selbst fein gepulvertes Natriumamalgam, so wirken dieselben aufeinander nicht ein, und verfährt man umgekehrt, so dafs man zu fein gepulvertem Amalgam Chloracetyl tropfenweise zufliefsen läfst, ohne dabei das Gefäfs, in dem das Amalgam sich befindet, zu kühlen, so ist die Reaction äufserst heftig, von starker Wärmeentwickelung begleitet, und es treten brenzlich riechende harzartige *) Producte auf; kühlt man ab, so ist abermals keine Einwirkung wahrzunehmen.

Da ich selbst durch vielfach modificirte Versuche mit Chloracetyl zu keinem günstigen Resultate gelangen konnte, so versuchte ich die Einwirkung von Natriumamalgam auf Chlorbutyryl.

Ich erhielt in der That eine Substanz von der Zusammensetzung des Butyryls, über welche ich im Februar 1860 eine vorläufige Mittheilung an die Kais. Academie der Wissenschaften in Wien machte.

Da jedoch meine damaligen Versuche nur mit einer kleinen Menge von Substanz angestellt worden waren, so war es mir nicht möglich, die chemischen Eigenschaften des erhaltenen Productes genauer zu studiren; namentlich konnte ich keine Substanz von constantem Siedepunkt erhalten.

Später nahm ich diese Arbeit wieder auf, nachdem ich mir eine gröfsere Menge von Buttersäure und aus dieser

*) Aehnliches bemerkte auch Gerhardt (vgl. Jahresber. f. 1852, 445) als er Chloracetyl mit Zink in verschlossenen Röhren erhitzte.

Chlorbutyryl dargestellt hatte. Da jedoch die dazumal befolgte, in der vorerwähnten Notiz auseinandergesetzte Methode sehr umständlich ist, so war ich diesmal bedacht, eine einfachere ausfindig zu machen.

Ich versuchte zuerst die Einwirkung von blosem Natrium auf Chlorbutyryl. Kleine Stückchen von Natrium wurden zu in einem Kölbchen mit Kühlvorrichtung befindlichem Chlorbutyryl gebracht und letzteres zum Sieden erhitzt. Das anfänglich oben aufschwimmende Natrium überkleidete sich alsbald mit kleinen schön blauen Krystallen, welche es in der Flüssigkeit untersinken machten. Eine Zeitlang ging die Einwirkung ganz gut vor sich; nach und nach lösten sich jedoch die das Natrium einhüllenden Krystalle ab, und das geschmolzene Natrium kam an die Oberfläche der Flüssigkeit, auf der es unter Zischen herumgeschleudert wurde. Dabei erhitzte sich der Inhalt des Kölbchens so stark, dafs alles in Dampf verwandelt wurde, trotzdem dafs das Kölbchen mit einem nach aufwärts gestellten Liebig'schen Kühler verbunden war; ja es geschah einmal, dafs in Folge der plötzlichen Dampfbildung der Apparat auseinander geschleudert wurde. Ich mufste daher wieder zum Amalgam meine Zuflucht nehmen; dieses stellte ich jedoch mit weniger Quecksilber als vorher dar (auf ein Theil Natrium etwa zwei Theile Quecksilber). Dieses wurde nun in kleinen Stückchen in Chlorbutyryl eingetragen, welches sich in einem mit dem unteren Ende eines Liebig'schen Kühlers verbundenen Kölbchen befand. Nachdem die Einwirkung durch Erwärmen des Kölbchens eingeleitet war, konnte das Feuer entfernt werden; die Reaction nahm ihren Verlauf, indem durch die Einwirkung selbst so viel Wärme entwickelt wurde, als nöthig war; ja es mufste zeitweise das Kölbchen abgekühlt werden, wenn die Reaction zu energisch wurde. Fährt man mit dem Zufügen des Amalgames fort, so lange noch Einwirkung

stattfindet, so verdickt sich die Masse und hindert dadurch die weitere Umsetzung. Es wurde daher, nachdem eine gewisse Quantität des Amalgams in Wechselwirkung getreten war, das überschüssige Chlorbutyryl abdestillirt und der Rückstand, bestehend aus dem abgeschiedenen Quecksilber sowie aus Kochsalz und dem unreinen Butyryl, mit Wasser behandelt, wodurch das gebildete Butyryl an die Oberfläche kam. Das abdestillirte Chlorbutyryl wurde neuerdings derselben Behandlung unterworfen.

Nachdem ich auf diese Art eine gewisse Quantität von Butyryl dargestellt hatte, wurde dasselbe von der Kochsalz enthaltenden Mutterlauge abgehoben, mit einer Lösung von kohlensaurem Kali wiederholt geschüttelt, hierauf mit geschmolzenem Chlorcalcium durch einige Tage in Berührung gelassen, endlich vom Chlorcalcium abgegossen und der Destillation unterworfen. Allein auch diefsmal, obwohl ich es mit einer nicht allzugeringen Quantität zu thun hatte, konnte keine Flüssigkeit von auch nur annähernd constantem Siedepunkt erhalten werden.

Bei etwa 150° begann die Flüssigkeit zu sieden, der Siedepunkt stieg jedoch ziemlich rasch auf 240°. Es wurde die zwischen 245 und 260° übergegangene Portion besonders aufgefangen. Diese stellte eine gelblich gefärbte Flüssigkeit von nicht unangenehmem obstartigem Geruche dar. Sie diente zur Analyse sowie zu den im nachfolgenden anzuführenden Reactionen. Von 260 bis 280° ging noch eine geringe Quantität dunkler gefärbter Substanz über, die jedoch im Grunde dieselben Eigenschaften besafs, wie die vorhergehende. Der schwankende Siedepunkt dürfte durch eine theilweise Zersetzung der Substanz bedingt sein, denn bei den wiederholten Destillationen blieb immer ein Theil braungefärbten dicklichen Oels als Rückstand.

Eine Bestimmung der Dampfdichte konnte aus eben dem Grunde nicht gemacht werden.

I. 0,2807 Grm. gaben mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt 0,7032 Grm. Kohlensäure und 0,2463 Grm. Wasser.

II. 0,3184 Grm. derselben Substanz gaben ebenso 0,7940 Grm. Kohlensäure und 0,2810 Grm. Wasser.

Daraus ergiebt sich :

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_8H_{14}O_2$
C	68,33	68,00	67,60
H	9,75	9,80	9,86
O	21,92	22,20	22,54
	100,00	100,00	100,00

Diese Resultate der Analyse, zusammengehalten mit der einer Substanz von früherer Bereitung, welche ich in der erwähnten Notiz mittheilte, stellen es aufser Zweifel, dafs die Einwirkung in dem vorausgesetzten Sinne stattgefunden hatte; in diesem Falle nach folgender Gleichung :

$$2\,\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\Cl\end{matrix}\right| + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right| = \left.\begin{matrix}C_4H_7O\\C_4H_7O\end{matrix}\right| + 2\,\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right|$$

Chlorbutyryl Natrium Butyryl Chlornatrium.

Erhitzt man Butyryl, welches passender Di-Butyryl genannt werden sollte, in einer kleinen mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte mit einer concentrirten Aetzkalilösung, so findet eine energische Einwirkung statt. Destillirt man ab, nachdem man den Inhalt der Retorte mit etwas Wasser verdünnt hat, so sammelt sich in der Vorlage eine gelblich gefärbte, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit, von äufserst angenehmem, den s. g. Fruchtäthern eigenem Geruche. Als Rückstand bleibt buttersaures Kali mit überschüssigem Aetzkali.

Die auf diese Art erhaltene Substanz wurde vom Wasser abgehoben, mit geschmolzenem kohlensaurem Kali (Chlorcalcium wird gelöst und bewirkt bei der nachherigen Destillation eine theilweise Zersetzung der Substanz) entwässert und destillirt. Hier konnte um so weniger auf einen con-

stanten Siedepunkt gerechnet werden, als kaum einige Gramme dieser Substanz zur Verfügung standen. Bei etwa 170° begann die Flüssigkeit zu sieden. Das zwischen 175 und 185° Uebergegangene wurde besonders aufgefangen und analysirt. Von 185° stieg der Siedepunkt rasch auf etwa 230° C. Dabei aber gingen nur einige Tropfen in die Vorlage über, und diese dürften der Einwirkung des Kalihydrats entgangenes Dibutyryl gewesen sein.

I. 0,2675 Grm. der zwischen 175 und 185° übergegangenen Substanz gaben mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt 0,7234 Grm. Kohlensäure und 0,2927 Grm. Wasser.

II. 0,2542 Grm. derselben Substanz gaben ebenso 0,6861 Grm. Kohlensäure und 0,2822 Grm. Wasser, entsprechend einer Zusammensetzung von :

	I.	II.
C	73,76	73,60
H	12,16	12,33
O	14,08	14,07
	100,00	100,00.

Diese Substanz stimmt in ihrer Zusammensetzung mit dem Keton der Buttersäure $C_7H_{14}O$ genau überein. Dieses verlangt in 100 Theilen : C 73,68, H 12,28, O 14,04. Mit saurem schwefligsaurem Natron giebt sie keine krystallisirbare Verbindung, eben so wenig, wenn man sie mit wässerigem Ammoniak schüttelt. Der Siedepunkt ist übrigens viel höher als der des Butyrons.

Ob diese Substanz demnach Butyron oder ein anderer Körper war, mufs ich dahingestellt sein lassen, da Mangel an Material mir nicht erlaubte, die Frage nach der Constitution dieses Körpers zur Entscheidung zu bringen.

Als Chiozza *) Kalihydrat auf Cumyl einwirken liefs, bildete sich cuminsaures Kali und nebenbei soll sich der

*) a. a. O.

Geruch des Cuminols entwickelt haben. Ich vermuthete analog, dafs durch Einwirkung von Kalihydrat auf Di-Butyryl sich neben buttersaurem Kali Buttersäurealdehyd bilden würde nach folgender Gleichung :

$$\underset{\text{Dibutyryl}}{\begin{matrix}C_4H_7O\\C_4H_7O\end{matrix}\Big\}} + \underset{\text{Kalihydrat}}{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O} = \underset{\text{Butyrylwasserstoff}}{\begin{matrix}C_4H_7O\\H\end{matrix}\Big\}} + \underset{\text{buttersaures Kali.}}{\begin{matrix}C_4H_7O\\K\end{matrix}\Big\}O}$$

Allein die bei dieser Einwirkung erhaltene Substanz stimmt weder in der Zusammensetzung noch in anderen Eigenschaften mit dem Aldehyd der Buttersäure überein.

Wäre das fragliche Product Butyron, so würde dasselbe aus einer einigermafsen complicirten Zersetzung hervorgehen, für welche sich ein Schema vor der Hand nicht aufstellen läfst. Eine Gasentwickelung findet bei der Reaction nicht statt.

Das bei der Einwirkung von Aetzkali auf Di-Butyryl zurückgebliebene Gemenge von buttersaurem Salz und überschüssigem Aetzkali wurde mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschufs versetzt und so lange destillirt, bis das Destillat nur sehr schwach sauer überging. Das saure Destillat wurde mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und zur Krystallisation gebracht. Die erhaltenen Krystalle wurden durch Umkrystallisiren gereinigt. Sie hatten vollkommen das Aussehen des buttersauren Baryts; mit Schwefelsäure zerlegt entwickelten sie den charakteristischen Geruch der Buttersäure.

0,2900 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen 0,1838 Grm. kohlensauren Baryt, entsprechend einem Gehalte von 44,08 Procent Baryum. Die Formel $C_4H_7BaO_2$ verlangt 44,05 pC. Baryum.

Destillirt man Dibutyryl mit einem Gemenge von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure, so bildet sich ebenfalls Buttersäure, nebenbei wird aber eine braune harzartige Substanz gebildet.

Es wäre eine gründlichere Untersuchung der Eigenschaften des als Di-Butyryl bezeichneten Körpers allerdings

wünschenswerth gewesen, indessen veranlafst mich die Ungewifsheit, ob es mir möglich sein wird, die begonnene Arbeit fortzusetzen, diese wenngleich unvollständigen Resultate schon jetzt zu veröffentlichen.

Im Nachfolgenden will ich noch einer Reaction erwähnen, welche stattfindet, wenn man Chlorbutyryl auf Zink bei Gegenwart von Aether einwirken läfst.

Um eine wohlfeilere Methode zur Darstellung des Di-Butyryls ausfindig zu machen, als die im Vorhergehenden angegebene, liefs ich fein granulirtes Zink auf Chlorbutyryl einwirken. Die Einwirkung war sehr energisch; es bildeten sich aber dabei harzartige brenzlich riechende Producte. Ich glaubte nicht ohne Grund annehmen zu können, dafs diese in Folge weiterer Einwirkung des gebildeten Chlorzinks auftreten.

Um die Reaction weniger energisch zu machen, überdiefs ein Lösungsmittel für das gebildete Chlorzink zu haben, liefs ich ein Gemenge von alkohol- und wasserfreiem Aether mit Chlorbutyryl (welche zwei Körper auch selbst zum Sieden erhitzt auf einander nicht einzuwirken scheinen) auf fein granulirtes Zink einwirken.

Es trat alsbald eine mit Gasentwickelung verbundene Einwirkung ein, und nach einiger Zeit erhitzte sich der Inhalt des Kölbchens bis zum Sieden. Es wurde defshalb das Kölbchen in Wasser getaucht, worauf die Reaction ganz ruhig verlief. Das entwickelte Gas hatte den Geruch des Chloräthyls und brannte mit gelblicher grüngesäumter Flamme. Um zu entscheiden, ob das entwickelte Gas wirklich Chloräthyl sei, liefs ich dasselbe durch zwei mit lauwarmem Wasser angefüllte Kugelapparate und endlich durch zwei Uförmige, in Kältemischungen (aus Eis und Kochsalz) befindliche Röhren streichen. In den Uförmigen Röhren verdichtete sich alsbald eine farblose leichtbewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit. Die eine der Röhren war an

beiden Enden mit eingeschliffenen Glashähnen versehen und so vorgerichtet, dafs man sie mit einem Verbrennungsrohr zum Zweck der Analyse in Verbindung setzen konnte. Es ist ersichtlich, dafs man mittelst dieses Apparates, durch Wägung desselben vor und nach der Verbrennung, das Gewicht der verbrannten Substanz bestimmen und somit auch eine quantitative Analyse derselben ausführen konnte. Leider zeigte sich im vorliegenden Falle, dafs die Hähne nicht vollkommen luftdicht schlossen. Die erhaltenen Zahlen ergeben also nur das Verhältnifs des Gehaltes an Kohlenstoff und Wasserstoff. Die Analyse wurde mit Kupferoxyd bei vorgelegtem metallischem Kupfer ausgeführt.

Auf 0,7325 Grm. gebildeter Kohlensäure waren 0,3785 Grm. Wasser gebildet worden.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich ein Verhältnifs von 2 Atomen (4 Aequiv.) Kohlenstoff auf 5,04 Atome Wasserstoff. Im Chloräthyl ist das Verhältnifs von 4 : 5. Da aufserdem die Eigenschaften der untersuchten Substanz mit denen des Chloräthyls vollkommen übereinstimmen, so dürfte erwiesen sein, dafs unter den angegebenen Umständen Chloräthyl entsteht.

Die in dem Kölbchen befindliche Flüssigkeit wurde von dem überschüssigen Zink abgegossen und mit Wasser geschüttelt, welches das gebildete Chlorzink löste. Es wurde dann noch mit einer Lösung von kohlensaurem Natron geschüttelt, und über geschmolzenem Chlorcalcium entwässert; bei der fractionirten Destillation ging der gröfste Theil zwischen 110 und 119° C. über, dann stieg der Siedepunkt ziemlich rasch auf 220° C., worauf zwischen 220 und 240° C. noch eine kleine Menge einer gelblich gefärbten Flüssigkeit überging. Diese stimmte in ihren Eigenschaften mit dem Di-Butyryl überein. Das zwischen 110 und 119° Uebergegangene wurde für sich wiederholt destillirt und in zwei

Portionen aufgefangen, die eine zwischen 110 und 113° C., die andere zwischen 113 und 119° C. siedend. Diese beiden Flüssigkeiten hatten den charakteristischen Geruch des Buttersäureäthyläthers.

I. 0,3056 Grm. der zwischen 110 und 113° aufgefangenen Substanz gaben mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt 0,6790 Grm. Kohlensäure und 0,2805 Grm. Wasser.

II. 0,2774 Grm. derselben Substanz gaben ebenso 0,6158 Grm. Kohlensäure und 0,2560 Grm. Wasser.

III. 0,2715 Grm. der zwischen 113 und 119° aufgefangenen Substanz gaben 0,6195 Grm. Kohlensäure und 0,2552 Grm. Wasser.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_6H_{12}O_2$
C	60,60	60,53	62,21	62,07
H	10,20	10,25	10,44	10,34
O	29,20	29,22	27,35	27,59
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Der bei den Analysen I. und II. etwas zu niedrig gefundene Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt dürfte vielleicht von einer geringen Menge aufgelösten Chloräthyls herrühren. Uebrigens kann kein Zweifel darüber obwalten, dafs die analysirten Substanzen Buttersäureäther waren.

0,3225 Grm. der zwischen 220 und 240° C. aufgefangenen Substanz gaben bei der Analyse 0,7663 Grm. Kohlensäure u. 0,2776 Grm. Wasser. Entsprechend C 64,81 pC., H 9,53 pC., O 25,66 pC.

Das Di-Butyryl verlangt allerdings mehr Kohlenstoff und Wasserstoff, allein es konnte dieser Substanz immerhin etwas Buttersäureäther anhängen, welcher der geringen Menge wegen durch fractionirte Destillation nicht entfernt werden konnte. Es scheint mir demnach unzweifelhaft, dafs das Zink auf ein Gemenge von Chlorbutyryl und Aether in folgender Weise einwirkt:

$$4\left(\begin{matrix}C_4H_7O\\Cl\end{matrix}\right) + 2\left(\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right)O + \begin{matrix}Zn\\Zn\end{matrix}$$

$$= 2\left(\begin{matrix}Zn\\Cl\end{matrix}\right) + 2\left(\begin{matrix}C_4H_7O\\C_2H_5\end{matrix}\right)O + \begin{matrix}C_4H_7O\\C_4H_7O\end{matrix} = 2\left(\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right)$$

Aehnliches bemerkte ich, als ich auf Jodacetyl bei Gegenwart von Aether Zink einwirken liefs. Ich erhielt eine auf

Wasser schwimmende Flüssigkeit von dem Geruche des Essigäthers, sowie eine in Wasser untersinkende Flüssigkeit, die sich am Lichte röthlich färbte und den Geruch des Jodäthyls besafs. Ich hatte nicht Zeit, diese Reaction in gröfserem Mafsstabe auszuführen und die dabei sich bildenden Producte zur Analyse rein darzustellen. Vielleicht werde ich später in die Lage kommen, diesen Gegenstand nochmals aufzunehmen.

Ueber Darstellung und quantitative Bestimmung der Molybdänsäure;

von Dr. *Arthur* von *Wich*.

Darstellungsarten der Molybdänsäure.

Sämmtliche molybdänhaltige Verbindungen haben ihren Ausgangspunkt von der Molybdänsäure. Daher ist die Darstellungsweise der letzteren der wichtigste Punkt für alle Untersuchungen über Molybdän. Die aufgestellten Verfahren zur Gewinnung der Molybdänsäure lassen sich in zwei grofse Gruppen bringen, deren eine die Methoden angiebt, direct Molybdänsäure zu erhalten, während die andere sich mit der Gewinnung reines Molybdänbisulphurets beschäftigt und erst in zweiter Linie die Verwandlung dieses in Molybdänsäure sich zur Aufgabe stellt.

Beim Durchsuchen der gebräuchlichsten Lehrbücher und der verbreitetsten Journale fand ich die unten beschriebenen Methoden. Diese Methoden wurden von mir wiederholt eingeschlagen, um durch Vergleichung derselben einen Schlufs auf die zweckmäfsigste und billigste machen zu können. Als

Material bearbeitete ich Gelbbleierz von Garmisch bei Partenkirchen in Bayern und Molybdänglanz von Gehe et Comp. in Dresden bezogen.

Aus dem Gelbbleierz wird die Molybdänsäure entweder als solche dargestellt, oder man verwandelt sie in Molybdänbisulphid und erst dieses wird in reine Molybdänsäure verwandelt.

Von allen Methoden, die ich angegeben fand, scheint mir die von Elbers*) die beste und billigste zu sein. Man mischt zu diesem Zwecke einen Theil des fein gepulverten Gelbbleierzes mit $1^1/_4$ Theil concentrirter käuflicher Schwefelsäure. Es entwickelt sich durch Zersetzung des kohlensauren Kalkes sogleich Kohlensäure, und um einen Verlust durch Herumspritzen des Erzes zu vermeiden, ist es gut, die Schale nicht zu klein zu wählen. Wenn die Gasentwickelung vorüber ist, so erwärmt man die Schale auf freiem Feuer bis nahe an den Siedepunkt der Schwefelsäure und rührt beständig um. Die Zersetzung ist vollendet, wenn eine Probe, in kaltes Wasser gebracht, einen rein weifsen Absatz fallen läfst. Beim Erwärmen wird das Erz blau gefärbt und enthält eine Unzahl weifser Pünktchen von schwefelsaurem Bleioxyd. Der Procefs kann in eisernen, bei kleineren Mengen in porcellanenen Gefäfsen geschehen. Es lassen sich leicht 5 Pfund vom Erze auf einmal verarbeiten; mit gröfseren Mengen hingegen gelingt die Zersetzung nicht vollständig. Die halbzähe Masse gofs ich in ein grofses Gefäfs mit kaltem Wasser, jedoch nur ganz kleine Mengen auf einmal; sie sinkt in demselben unter und wird durch Umrühren mit dem Wasser gemischt. Giefst man zuviel auf einmal hinein, so ist es schwer, die Zersetzung durch das Wasser vollständig zu machen.

---

*) Diese Annalen LXXXIII, 222.

Beim Vermischen der heifsen Masse mit Wasser ist grofse Vorsicht zu empfehlen; doch läfst es sich nicht umgehen, dafs das zersetzte Erz beim Erkalten einen sehr zähen Brei bildet, dessen Bestreben mit Wasser sich zu mischen sehr gering ist, so dafs die Zersetzung etwas mehr Wasser fordert und doch nicht so vollständig erfolgt. Auf dem Boden des Gefäfses lagert sich schwefelsaures Bleioxyd ab, von dem man durch Decantiren die blaue, Molybdänsäure und eine intermediäre Oxydationsstufe des Molybdänoxyds enthaltende, Flüssigkeit trennt. Sie wird unter Zusatz von etwas Salpetersäure, um das Molybdänoxyd in Molybdänsäure überzuführen, eingedampft, bis sie sich spurweise wieder blau färbt. Während des Einengens scheidet sich die Molybdänsäure in gelb gefärbten Krusten auf dem Boden der Schale ab und wird durch Waschen mit etwas salpetersäurehaltigem Wasser von der anhängenden Schwefelsäure befreit. Das Waschwasser liefert abgedampft noch mehr Molybdänsäure. Die so erhaltene noch nicht ganz reine Säure mufs noch gereinigt werden.

Nach Delffs*) zerlegt man das Erz auf folgende Weise durch Salpetersäure. Zuerst befreit man das fein gepulverte Erz durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure vom kohlensauren Kalke und trocknet es wieder. Die Säure enthält immer nach dem Behandeln Molybdänsäure, sie mag noch so verdünnt sein. Diefs so gereinigte Gelbbleierz wird kochend mit käuflicher Salpetersäure behandelt. Es bildet sich salpetersaures Bleioxyd und freie Molybdänsäure, die sich zum Theile ausscheidet, zum Theile in der überschüssigen Säure löst. Die Zersetzung geht sehr langsam vor sich und da nur bei vollständigem Sieden. Dadurch entsteht ein grofser Verlust von der im Vergleich zu den anderen Säuren theuren

*) Poggendorff's Annalen LXXXV, 450; diese Ann. LXXXIII, 216.

Salpetersäure. Man kann zwar das Entweichen verhindern, wenn die Einwirkung der Säure in einer Retorte geschieht und die Dämpfe in einer Vorlage sich ansammeln. Das längere Zeit so behandelte Erz wird durch Waschen von der Salpetersäure und dem salpetersauren Bleioxyde befreit und aus dem Rückstande die Molybdänsäure ausgezogen. Es bleibt immer unzersetztes Erz zurück und selbst ein viermaliges Wiederholen des Processes genügt nicht. Die Menge der durch das Waschwasser vorloren gehenden Molybdänsäure ist nicht unbedeutend. Diese Methode ist sehr theuer und langwierig.

Christel und Elbers*) schreiben zur Zersetzung des Gelbbleierzes das Schmelzen gleicher Theile fein gepulverten Erzes und calcinirter Soda in einem eisernen Tiegel vor.

Die geschmolzene flüssige Masse wird so viel als möglich ausgegossen und das im Tiegel Zurückbleibende mit heifsem Wasser behandelt. Die erkaltete Masse giebt ausgekocht eine bläulich gefärbte Lösung und enthält neben molybdänsaurem Natron unzersetzte Soda. Die Flüssigkeit wird hierauf in kleinen Portionen mit Salpetersäure übersättigt und färbt sich dabei gelblich. Diese Lösung wird abgedampft, bis Salpetersäure abzurauchen anfängt; dann, um filtriren zu können, eine kleine Menge Wasser hinzugefügt, da die concentrirte Säure das Filter zerstört, und dann heifs filtrirt; die rohe Molybdänsäure bleibt auf dem Filter zurück und im Filtrate schiefst salpetersaures Natron an. Aus dem Waschwasser kann noch mehr Molybdänsäure gewonnen werden. Diese Methode liefert die Molybdänsäure mit geringem Verluste.

Wöhler**) empfiehlt, um das Molybdän des Gelbbleierzes in Lösung zu bringen, letzteres fein gepulvert mit

*) Diese Annalen LXXXIII, 218.

**) Daselbst C, 376.

Natronlauge zu kochen und allmälig Schwefel hinzuzufügen. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelbraunroth, indem sich lösliches Schwefelnatriumschwefelmolybdän bildet. Nach dem Filtriren und Auswaschen, wo das Schwefelblei zurückbleibt, wird die Lösung des Schwefelsalzes mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Hierbei fällt das Molybdänbisulphuret nieder. Die über dem Niederschlage stehende klare Flüssigkeit giebt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff noch einen Niederschlag von Schwefelmolybdän. Diefs hat vielleicht seinen Grund darin, dafs sich ein schwefligsaures Salz gebildet hat, das durch verdünnte Schwefelsäure nicht so schnell zersetzt wird. Aus dem reinen Schwefelmolybdän wird nach unten angeführten Methoden reine Molybdänsäure gewonnen.

Nach einer Methode von Mauritii*), die auf dasselbe hinausläuft, verfährt man folgendermafsen. Das durch verdünnte Salzsäure von kohlensaurem Kalke befreite Gelbbleierz wird in Natronlauge, die Schwefel gelöst enthält, suspendirt und Schwefelwasserstoff durch die kochende Flüssigkeit geleitet. Die Lösung des Schwefelnatriums und Schwefelmolybdäns wird nach dem Auswaschen durch verdünnte Salzsäure zersetzt. Die vom Molybdänsulphid getrennte Flüssigkeit giebt, wie die obige, mit Schwefelwasserstoff noch einen Niederschlag von Molybdänsulphid. Sämmtliches Schwefelmolybdän wird wie unten angegeben behandelt. Oder man dampft die Lösung des Schwefelsalzes ab und glüht dasselbe. Dabei entsteht schweflig- und schwefelsaures Natron, während das Molybdänsulphid zurückbleibt. Durch Auswaschen wird es rein erhalten, jedoch ist im Waschwasser Molybdänsäure spurenweise enthalten.

---

*) Jahresbericht f. Chemie u. s. w. f. 1851, 340, aus Jahrb. pr. Pharm. XXIII, 138.

Wicke *) schreibt vor, das fein gepulverte Erz in Ammoniak zu suspendiren und Schwefelwasserstoff durch die kochende Flüssigkeit zu leiten. Es bildet sich eine braunrothe Lösung, enthaltend ein Doppelsalz von Ammoniumsulphid und Molybdänsulphid. Dieses Salz scheint in Wasser ziemlich schwer löslich zu sein; daher bekommt man beim Auswaschen viel Flüssigkeit. Auch mufs der Proceſs, um alles Molybdän in Lösung zu bringen, drei- bis viermal wiederholt werden, wodurch die Darstellungsweise sehr theuer und langwierig wird. Die gesammelten Flüssigkeiten wurden vereint mit Salzsäure gefällt und das Molybdänsulphid durch Auswaschen rein erhalten.

Nach Wittstein's Vorschrift **) schmilzt man das fein gepulverte Gelbbleierz mit dem sechsfachen Gewichte Natronschwefelleber zusammen. Hierbei bildet sich ein Doppelsalz von Natriumsulphid und Molybdänsulphid, das in Wasser löslich ist, während das gleichzeitig gebildete Schwefelblei zurückbleibt. Aus der Lösung wird durch verdünnte Schwefelsäure das Schwefelmolybdän gefällt. Bei dieser Methode ist es mit mehr als dem halben Gewichte Schwefel verunreinigt und sehr voluminös.

Mahla ***) führte unter Buchner's Leitung folgendes Verfahren aus, um aus dem Gelbbleierze Molybdänsäure zu gewinnen. Man mengt gleiche Gewichtstheile des Erzes und ausgeglühten Kienruſs und behandelt sie schwach glühend in einer weiten Glasröhre mit Chlorgas. Es sublimirt Molybdänchlorid, das sich in einer Vorlage verdichten läfst. Dieses Chlorid ist verunreinigt mit etwas Bleichlorid, indem es sich in Alkohol von 80 pC. nicht vollständig lösen läfst. Um es

*) Diese Annalen XCV, 373.

**) Graham-Otto's Chemie II. Band, 3. Abtheilung, 432.

***) Diese Annalen LXXXIII, 320.

davon zu befreien, löst man das Molybdänchlorid in starkem Alkohol und führt dasselbe durch Kochen mit etwas Salpetersäure vollständig in Molybdänsäure über.

Da das Gelbbleierz sehr schwer ist, der Kienrufs hingegen sehr voluminös, so können immer nur sehr geringe Mengen auf einmal angewendet werden. Bevor die Mischung erwärmt werden darf, mufs durch das Chlorgas die Luft aus dem Apparate vertrieben werden, indem sich sonst ein Acichlorid bildet, das, weil wenig flüchtig, die Röhre leicht verstopft. Auf dieses Verfahren läfst sich keine Gewinnung der Molybdänsäure gründen; es hat daher diese Angabe mehr einen rein wissenschaftlichen Werth.

Alle nun beschriebenen Methoden beziehen sich theilweise auf Gewinnung von reinem Molybdänglanz, theilweise auf Darstellung roher Molybdänsäure.

Um die Molybdänsäure rein zu erhalten, ist folgender Weg sehr zu empfehlen. Die rohe Säure wird in Soda gelöst, dann filtrirt und zur Trockne gebracht. Das Salzpulver, bestehend aus molybdänsaurem Natron und unzersetzter Soda, wird mit dem halben Gewichte Salmiak gemischt und in einem reinen Tiegel geglüht, so lange noch Gas entweicht. Hierbei bildet sich Kochsalz, stickstoffhaltiges Molybdän und Molybdänoxyd. Diese werden durch Waschen vom Kochsalze befreit und durch Digeriren mit Salpetersäure in Molybdänsäure übergeführt. — Ebenso führt folgendes Verfahren zum Ziele. Man löst die rohe Säure in Ammoniak auf und filtrirt. Enthielt das Erz Kupfer, so kann diefs durch Schwefelammonium entfernt werden; es verwandelt jedoch jeder zu viel zugesetzte Tropfen einen Theil der Molybdänsäure in Molybdänsulphid, das durch Schwefelammonium aufgelöst bleibt und erst durch Abdampfen, Erhitzen und nochmaliges Auflösen in Ammoniak vollständig entfernt werden kann.

War das Erz phosphorsäurehaltig, so kann diese Säure durch Magnesiasalz als phosphorsaure Ammoniakmagnesia ausgefällt werden. Aus der Lösung von reiner Molybdänsäure in Ammoniak kann dieselbe entweder durch Essigsäure gefällt werden, oder man dampft zur Trockne ab und erhitzt das Ammoniaksalz zur Verjagung desselben in offenen Gefäfsen. Im ersten Falle ist die Säure immer ammoniakhaltig, im letzteren von nicht so schönem weifsem Ansehen.

Die Angabe von Svanberg und Struve*), um aus der Lösung von roher Molybdänsäure in Ammoniak dieselbe rein darzustellen, ist folgende: Das Ammoniaksalz wird beim Abdampfen mit kohlensaurem Kali versetzt und dann stark im Platintiegel geglüht. Bei nunmehrigem Lösen in Wasser bleiben Eisenoxyd, Alaunerde und Kupferoxyd zurück, während in Lösung molybdänsaures, phosphorsaures, schwefelsaures und kohlensaures Kali sich befindet. Nach wiederholtem Abdampfen mengt man den Rückstand mit Schwefel und glüht beim Abschlusse der Luft. Hierbei geht die Molybdänsäure in Schwefelmolybdän über, während die Verunreinigungen unverändert durch Wasser entfernt werden können. Bei Anwendung dieser Methode wäre es, wie ich glaube, eine nicht unbedeutende Ersparnifs, die rohe Säure gleich in kohlensaurem Natron zu lösen, anstatt Ammoniak anzuwenden, und dasselbe dann durch kohlensaures Kali zu verjagen.

Um den Molybdänglanz in Molybdänsäure überzuführen, giebt es zwei Wege. Nach dem ersten röstet man denselben. Diefs geschieht am besten in einer eisernen Schale, unter beständigem Umrühren bei dunkler Rothgluth.

Hierbei entweicht schweflige Säure und das Molybdänsulphid färbt sich gelblich.

---

*) Journal für pr. Chemie XLIV, 264.

Wenn der zum Rösten verwendete Molybdänglanz natürlichen Ursprungs ist, so reinigt man die Molybdänsäure nach der oben angegebenen Weise; ist derselbe künstlichen Entstehens, so kann dieselbe gleich in Ammoniak gelöst werden, da sie an und für sich rein ist.

Die andere Methode besteht darin, den Molybdänglanz so lange zu erhitzen, als noch Schwefel abbrennt, dann denselben mit Salpetersäure oder Königswasser so lange zu behandeln, als noch eine Einwirkung stattfindet. Hierauf wird die Masse zur Trockne gebracht und die Molybdänsäure nach vorstehenden Vorschriften daraus gewonnen. Dieser Weg steht dem Röstprocesse bedeutend nach.

Nach Wöhler*) besteht das einfachste Verfahren, um aus dem natürlichen Schwefelmolybdän die Molybdänsäure gleich in glänzenden Krystallen sublimirt und rein zu erhalten, darin, dafs man den Molybdänglanz in ganzen Stückchen in einem Strom von atmosphärischer Luft so lange zum Glühen erhitzt, bis der letzte Rest von Schwefelmolybdän oxydirt ist. Dieses Verfahren gelang mir nicht**), obgleich die Hitze zuletzt zum Erweichen der Glasröhre hinreichte.

Nachdem ich im Vorstehenden eine Anzahl von Methoden zur Gewinnung der Molybdänsäure besprochen habe, will ich nun auf die quantitative Bestimmung derselben übergehen.

Methoden zur quantitativen Bestimmung der Molybdänsäure.

Die Molybdänsäure wird entweder als Molybdänoxyd, Schwefelmolybdän, oder als solche in Verbindung mit Baryt als neutraler molybdänsaurer Baryt bestimmt.

Um eine Uebersicht der Genauigkeit derselben zu bekommen, wurden alle angegebenen Verfahren von mir ausgeführt, und es folgen nun die Resultate:

*) Diese Annalen C, 376.

**) Wohl weil keine schwer schmelzbare Röhre angewendet wurde. *D. R.*

Die Molybdänsäure frei oder in Verbindung mit Ammoniak geht beim Glühen im Wasserstoffgas in reines Molybdänoxyd über und aus dem Gewichte desselben läfst sich mit Leichtigkeit die Molybdänsäure berechnen. Reines krystallisirtes molybdänsaures Ammoniak wurde in einem Strome von Wasserstoff so lange erhitzt, als sich noch Wasser bildete und als ein Gewichtsverlust bemerkbar wurde. Anfangs darf die angewendete Wärme die des siedenden Wassers nicht überschreiten, da sonst durch Decrepitiren ein merklicher Gewichtsverlust eintreten könnte.

1. Versuch. — 1,1650 Grm. molybdänsaures Ammoniak gaben beim Glühen 0,8488 Molybdänoxyd. Diefs entspricht 0,9549 Molybdänsäure und 81,972 pC. des angewandten Salzes.
2. Versuch. — 0,3800 Ammoniaksalz wogen nach dem Glühen als Molybdänoxyd 0,2769, entsprechend 0,3116 Molybdänsäure und 82,001 pC. des verarbeiteten Salzes.
3. Versuch. — 0,7789 Ammoniaksalz wogen nach der Ueberführung in Molybdänoxyd 0,5670, entsprechend 0,6379 Molybdänsäure und 81,898 pC. des verbrauchten Salzes.

Das Resultat des ersten Versuches ist um 0,032 pC. zu klein, da das molybdänsaure Ammoniak der Theorie nach 82,004 pC. Molybdänsäure enthält; das des zweiten ist um 0,003 pC., das des dritten um 0,106 pC. zu gering ausgefallen. Das arithmetische Mittel dieser drei Versuche ist 81,957 pC., also 0,047 pC. Verlust.

Die Molybdänsäure in Verbindung mit Alkalien kann auf folgende Weise analysirt werden. Die warme wässerige Lösung des Salzes wird mit einem Ueberschusse von salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt. Es scheidet sich ein voluminöser citronengelber Niederschlag von molybdänsaurem Quecksilberoxydul aus, der beim Stehen bedeutend an Raum abnimmt, und zwar um so schneller, je heifser die Lösungen waren. Nach dem vollständigen Absetzen wird der Niederschlag auf einem gewogenen Filter gesammelt und mit einer sehr verdünnten Lösung des Fällungsmittels ausgewaschen, hierauf bei 100° C. getrocknet und gewogen. Nun wird

davon so viel als möglich durch Glühen im Wasserstoffstrome in Molybdänoxyd verwandelt, dann der Gesammtgehalt an Molybdänoxyd berechnet. Aus diesem Resultate ist es leicht, die Molybdänsäure zu berechnen. Beim Beginne des Glühens darf die Wärme nicht zu grofs sein, da das molybdänsaure Quecksilberoxydul zu spritzen beginnt und ein grofser Verlust entstehen würde. Das Glühen wird so lange fortgesetzt, als sich noch ein Gewichtsverlust bemerkbar macht. Der Niederschlag nimmt beim Glühen zuerst eine grüne, dann eine blaue Farbe an, während metallisches Quecksilber und Wasser sich verflüchtigt.

1. Versuch. — 0,6076 molybdänsaures Ammoniak gaben einen Niederschlag von 1,9488 molybdänsaurem Quecksilberoxydul, das beim Glühen 0,4488 Molybdänoxyd gab. Diese Menge entspricht 0,4959 Molybdänsäure und 81,631 pC. des verbrauchten Salzes.
2. Versuch. — 0,6083 Ammoniaksalz gaben 1,9433 molybdänsaures Quecksilberoxydul. Die durch Glühen und Rechnung gefundene Menge von Molybdänoxyd war 0,4394, entsprechend 0,4943 Molybdänsäure und 81,259 pC. des angewandten Salzes.
3. Versuch. — 0,6149 Salz gaben mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen Niederschlag von 1,9736 molybdänsaurem Quecksilberoxydul. Die Menge des Molybdänoxyds war 0,4481. Diefs entspricht 0,5041 Molybdänsäure und 81,981 pC. des verarbeiteten Salzes.

Beim ersten Versuche wurden 0,373 pC., beim zweiten 0,745 pC., beim dritten 0,023 pC. zu wenig erhalten. Die Durchschnittszahl der drei Versuche ist 81,623 pC. mit einem Verluste von 0,381 pC.

Versetzt man die Lösung eines molybdänsauren Salzes mit Schwefelammonium im Ueberschusse und fällt nach dem Kochen die sehr verdünnte Flüssigkeit mit Salzsäure, so scheidet sich Molybdänsulphid verunreinigt durch Schwefel ab. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ist immer gelblich gefärbt und enthält noch Molybdän. Nach dem Filtriren und Auswaschen wurden sämmtliche Flüssigkeiten abgedampft. Der so erhaltene Rückstand ist gelblich

gefärbt. Mit Hülfe von Ammoniak und Ammoniumbisulphid wurde Alles wieder gelöst und von Neuem mit Chlorwasserstoffsäure gefällt. Nun war das Filtrat vollständig farblos und frei von Molybdän. Ich halte diese Abänderung für besser, als durch das saure Filtrat Schwefelwasserstoff zu leiten, um alles Molybdän als Schwefelmolybdän zu fällen; denn so gelang es mir nicht, bei dreimaligem Wiederholen der Operation ein molybdänfreies Filtrat zu erhalten. Das gewonnene Molybdänsulphid wird auf einem besonderen Filter gesammelt; denn filtrirt man nochmals durch dasselbe Filter, so ist die ablaufende Flüssigkeit manchmal molybdänhaltiger, als vor dem Fällen. Sämmtliches Schwefelmolybdän wird bei 100° C. getrocknet und gewogen. Hierauf befreit man eine bestimmte Menge durch Glühen im Wasserstoffstrome vom mit niedergefallenen Schwefel und bestimmt nun das Gewicht des reinen Schwefelmolybdäns.

1. Versuch. — 0,5902 molybdänsaures Ammoniak gaben 0,5589 Schwefelmolybdän. Dieſs entspricht 0,4823 Molybdänsäure und 81,719 pC. des verarbeiteten Salzes.
2. Versuch. — 0,5498 Ammoniaksalz gaben einen Niederschlag von 0,4947 Schwefelmolybdän, entsprechend 0,4453 Molybdänsäure und 80,992 pC. des verbrauchten Salzes.
3. Versuch. — 0,6720 Ammoniaksalz gaben 0,6123 Molybdänsulphid; die hieraus berechnete Menge von Molybdänsäure ist 0,5511, = 82,003 pC. des angewandten Salzes.

Das Resultat des ersten Versuches ist um 0,285 pC., das des zweiten um 1,012 pC., das des dritten um 0,001 pC. zu klein. Das arithmetische Mittel ist 81,571 pC. mit einem Verluste von 0,433 pC.

Bei dieser und der nächstfolgenden Methode wurde die beachtenswerthe Erscheinung wahrgenommen, dafs die wässerige Lösung des molybdänsauren Ammoniaks, um durch Ammoniumsulphid und Salzsäure, oder um durch Schwefelwasserstoff gefällt zu werden, einige Zeit aufgekocht werden mufs. Es scheint die Molybdänsäure in dem Salze in einer eigenthümlichen Modification enthalten zu sein, die sich durch

Schwefelwasserstoff nicht fällen läfst und mit Ammoniumsulphid kein Schwefelsalz bildet. Löst man nämlich krystallisirtes molybdänsaures Ammoniumoxyd in Wasser mit Hülfe eines Wasserbades auf, so tritt manchmal eine flockige Abscheidung von Molybdänsäure ein, die durch Ammoniak nicht verschwindet, sondern im Gegentheile vermehrt wird, leicht sich jedoch in Chlorwasserstoffsäure auflöst. Versetzt man eine solche Lösung des Salzes in Wasser mit Schwefelammonium; so tritt eine weifse Trübung ein, und die Flüssigkeit färbt sich wie durch Spuren von Eisensalzen grünlich. Bringt man sie zur Trockne und will wieder mit Hülfe von Ammoniak und Ammoniumsulphid eine Lösung bewirken, so ist diefs unmöglich. Eben so wenig gelingt es, eine so bereitete wässerige Lösung nach dem Ansäuren mit Salzsäure durch Schwefelwasserstoffgas zu fällen. Es wurde durch solche Lösungen über eine Stunde das Gas hindurch geleitet, und trotzdem blieb die Flüssigkeit bis auf eine geringe Ausscheidung von Schwefel ungetrübt. Kocht man jedoch hierauf die Flüssigkeit einige Momente sprudelnd auf, so tritt durch Schwefelwasserstoff eine Fällung ein und Ammoniumsulphid bildet das rothe Schwefelsalz von Schwefelammonium-Schwefelmolybdän. Das Nichtbeachten dieses Verhaltens des molybdänsauren Ammoniaks kann zu grofsen Irrthümern führen, indem die Gegenwart von Molybdänsäure verdeckt wird und so bei Untersuchungen Analysen, mit grofser Genauigkeit ausgeführt, doch ganz falsche Resultate liefern würden.

Eine andere Methode zur Trennung der Molybdänsäure von vielen Körpern ist, sie aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff zu fällen und als Molybdänbisulphid zu bestimmen. War die Lösung des Ammoniaksalzes neutral und frei von Metalloxyden, die durch SH aus neutralen Lösungen gefällt werden, so ist es besser, das Gas durchzuleiten, bis nichts mehr absorbirt wird. Es bildet sich eine rothe Lösung von Schwefel-

molybdän-Schwefelammonium, die durch Salzsäure leicht nachher zersetzt werden kann. Konnte dieser Gang nicht eingeschlagen werden und mufste zuerst angesäuert werden, so setzt sich der Niederschlag so fest am Glase an, dafs es schwierig wird, ihn nach dem vollständigen Absetzen auf einem gewogenen Filter zu sammeln und auszuwaschen. Es ist unumgänglich nöthig, durch die Filtrate nochmals Schwefelwasserstoff zu leiten, um alles Molybdän zu fällen. Es ist besser, diesen Niederschlag auf einem besonderen Filter zu sammeln, als ihn durch nochmaliges Filtriren dem vorigen beizufügen; denn es war manchmal das Filtrat blau gefärbt, und wie schon bei der vorhergehenden Methode erwähnt wurde, stark molybdänhaltig. Dieses Einleiten mufs oft drei- bis viermal wiederholt werden, um durch Schwefelwasserstoffgas keine Reaction mehr zu erhalten.

Sämmtliches Schwefelmolybdän wird bei 100° C. getrocknet und dem Gewichte nach bestimmt, dann so viel als möglich davon durch Glühen im Wasserstoffstrome von mitniedergefallenem Schwefel befreit und gewogen, hierauf der Gesammtgehalt an Schwefelmolybdän bestimmt und die Molybdänsäure durch Rechnung gefunden.

1. Versuch. — 0,6305 molybdänsaures Ammoniak gaben 0,5745 Schwefelmolybdän und berechnet 0,5170 Molybdänsäure. Diefs ist 82,000 pC. des angewandten Salzes.
2. Versuch. — 0,6639 Salz gaben einen Niederschlag von 0,6046 Schwefelmolybdän, entsprechend 0,5441 Molybdänsäure und 81,957 pC. des verarbeiteten Salzes.
3. Versuch. — 0,7192 Ammoniaksalz gaben 0,6518 Schwefelmolybdän. Durch Rechnung wurden 0,5866 Molybdänsäure und 81,568 pC. des verwendeten Salzes gefunden.

Der erste Versuch gab einen Verlust von 0,004 pC., der zweite von 0,047 pC., der dritte von 0,484 pC. Die Durchschnittszahl ist 81,841 pC., also um 0,153 pC. zu wenig.

Es wurden Versuche angestellt, die Molybdänsäure in Verbindung mit Baryt als neutralen molybdänsauren Baryt zu

bestimmen. Anfangs wurde die Methode wie folgt ausgeführt. Eine gewogene Menge von krystallisirtem Baryumchlorid wurde in Wasser gelöst und mit einer ammoniakalischen Lösung von Molybdänsäure gefällt. Der Niederschlag wurde auf einem gewogenen Filter gesammelt und ausgewaschen. Nach dem Trocknen wurde das Filter verbrannt und der molybdänsaure Baryt nach dem Glühen dem Gewichte nach bestimmt.

1. Versuch. — 0,6294 Chlorbaryum gaben 0,7598 molybdänsauren Baryt. Dieser Niederschlag enthält 0,3914 Baryt und dieſs ist 62,188 pC. des verarbeiteten Salzes.
2. Versuch. — 0,6592 Baryumchlorid gaben einen Niederschlag von 0,8001 molybdänsaurem Baryt mit einem Gehalte von 0,4122 Baryt. Dieſs entspricht 62,524 pC. des angewandten Salzes.
3. Versuch. — 0,5717 Baryumchlorid gaben 0,6896 molybdänsauren Baryt, entsprechend 0,3553 Baryt und 62,139 pC. des verwendeten Salzes.

Das krystallisirte Baryumchlorid enthält der Theorie nach 62,704 Baryt. Der erste Versuch ist um 0,516 pC., der zweite um 0,180 pC., der dritte um 0,565 pC. zu klein ausgefallen. Das arithmetische Mittel ist 62,283, also ein Verlust von 0,421 pC.

Die Methode wurde nun so modificirt. Das Chlorbaryum in Wasser gelöst wurde theilweise mit einer ammoniakalischen Lösung von Molybdänsäure ausgefällt. Der Niederschlag von molybdänsaurem Baryt wurde auf einem gewogenen Filter gesammelt, ausgewaschen und wie früher dem Gewichte nach bestimmt. Aus dem Filtrate wurde der Rest des Baryts durch Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt gefällt und gewogen.

1. Versuch. — 1,1776 Chlorbaryum gaben beim theilweisen Ausfällen 1,243 molybdänsauren Baryt mit einem Gehalte von 0,64033 Baryt. Der schwefelsaure Baryt wog 0,7075, enthaltend 0,4646 Baryt. Der Gesammtgehalt an Baryt ist 1,1049, entsprechend 62,217 pC. des angewandten Salzes.
2. Versuch. — 1,0429 Baryumchlorid gaben einen Niederschlag von 1,2125 molybdänsaurem Baryt, gleich 0,6246 Baryt. Der schwefelsaure Baryt wog hingegen 0,0285 und enthielt 0,0218

Baryt. Die Gesammtmenge von Baryt ist 0,6464, entsprechend 61,978 pC. des verbrauchten Salzes.

3. Versuch. — 2,0157 Baryumchlorid gaben 0,8693 molybdänsauren Baryt mit einem Gehalte von 0,4478 Baryt. Der schwefelsaure Baryt wog 1,0609 und enthielt 0,8116 Baryt. Die ganze Menge an Baryt ist gleich 1,2594; diefs ist 62,430 pC. des in Arbeit genommenen Salzes.

Das Resultat des ersten Versuches ist um 0,487 pC., das des zweiten um 0,726 pC., das des dritten um 0,274 pC. zu klein. Die Durchschnittszahl ist 62,208 pC., also mit einem Verluste von 0,496 pC.

Reines krystallisirtes molybdänsaures Ammoniak wurde nun in Wasser gelöst und die Molybdänsäure durch eine concentrirte Auflösung von Chlorbaryum gefällt. Der Niederschlag wurde nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° C. gewogen. Löst man das Salz mit Hülfe eines Wasserbades auf, so setzt sich der molybdänsaure Baryt sehr schwer ab und kann nur mit grofser Mühe filtrirt werden; kocht man jedoch die Lösung vor dem Fällen auf, so läfst sich nachher sehr gut filtriren.

1. Versuch. — 0,2975 molybdänsaures Ammoniak gaben 0,4967 molybdänsauren Baryt, gleich 0,2408 Molybdänsäure und 80,934 pC. des Salzes.
2. Versuch. — 0,3002 Ammoniaksalz gaben 0,4953 molybdänsauren Baryt, entsprechend 0,2401 Molybdänsäure o. 79,989 pC. des Salzes.
3. Versuch. — 0,2982 Ammoniaksalz gaben 0,4910 molybdänsauren Baryt mit einem Gehalte von 0,2381 Molybdänsäure, und diefs ist 79,831 pC. des Salzes.
4. Versuch. — 0,3550 Ammoniaksalz gaben einen Niederschlag von 0,5910 molybdänsaurem Baryt, enthaltend 0,2854 Molybdänsäure und entsprechend 80,718 pC. des Salzes.
5. Versuch. — 0,3710 Ammoniaksalz gaben 0,6218 molybdänsauren Baryt, gleich 0,3015 Molybdänsäure oder 81,256 pC. des Salzes.
6. Versuch. — 0,6772 Ammoniaksalz gaben mit Baryumchlorid gefällt 1,1389 molybdänsauren Baryt mit einem Gehalte von 0,5522 Molybdänsäure. Diefs ist 81,543 pC. des Salzes.
7. Versuch. — 0,5866 Ammoniaksalz gaben 0,9875 molybdänsauren Baryt, enthaltend 0,4788 Molybdänsäure, entsprechend 81,616 pC. des Salzes.

8. Versuch. — 0,6602 Ammoniaksalz gaben einen Niederschlag von 1,1046 molybdänsauren Baryt, entsprechend 0,5341 Molybdänsäure oder 80,897 pC. des angewandten Salzes.

9. Versuch. — 0,6559 molybdänsaures Ammoniak gaben 1,1008 molybdänsauren Baryt mit einem Gehalte an Molybdänsäure von 0,5337 und dieſs ist 81,372 pC. des Salzes.

10. Versuch. — 0,6548 Ammoniaksalz gaben mit Baryumchlorid gefällt 1,0935 molybdänsauren Baryt, gleich 0,5302 Molybdänsäure und 80,976 pC. des Salzes.

Der erste Versuch ist um 1,070 pC., der zweite um 2,015 pC., der dritte um 2,173 pC., der vierte um 1,286 pC., der fünfte um 0,748 pC., der sechste um 0,461 pC., der siebente um 0,388 pC., der achte um 1,107 pC., der neunte um 0,632 pC., der zehnte um 1,028 pC. zu klein. Das arithmetische Mittel ist 80,913 pC., also 1,091 pC. Verlust.

Da diese Methode für quantitative Bestimmung nicht genau genug ist, so wurden die Versuche so modificirt. Fein geriebenes molybdänsaures Ammoniak wurde mit wasserfreiem Chlorbaryum gemengt und im Platintiegel geglüht. Es entweicht Ammoniak, während molybdänsaurer Baryt gemengt mit Chlorbaryum zurück bleibt. Es bildet sich jedoch immer Molybdänoxyd durch Reduction der Säure. Diese Methode kann daher nicht angewendet werden.

Es wurde nun statt des Ammoniaksalzes neutrales molybdänsaures Natron fein gerieben mit dem gleichen Gewichte wasserfreien Baryumchlorids gemengt und im Platintiegel geglüht. Es bildet sich molybdänsaurer Baryt mit Chlornatrium vermischt. Die geglühte Masse wird mit Wasser ausgekocht, hierauf ein gleiches Volumen 80procentigen Alkohols hinzugefügt. Nach dem vollständigen Absetzen wurde der molybdänsaure Baryt auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Weingeist von 40 pC. ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen.

1. Versuch. — 0,6032 molybdänsaures Natron gaben beim Glühen mit Baryumchlorid 0,8618 molybdänsauren Baryt mit einem Gehalte von 0,4179 Molybdänsäure. Dieſs ist 69,272 pC. des Salzes.

2. Versuch. — 0,5266 molybdänsaures Natron gaben 0,7566 molybdänsauren Baryt, entsprechend 0,3678 Molybdänsäure oder 69,849 pC. des Salzes.
3. Versuch. — 0,6095 molybdänsaures Natron gaben 0,8787 molybdänsauren Baryt, gleich 0,4260 Molybdänsäure oder 69,900 pC. des Salzes.
4. Versuch. — 0,3580 molybdänsaures Natron gaben 0,5132 molybdänsauren Baryt, enthaltend 0,2488 Molybdänsäure. Dieſs ist 69,498 pC. des verwendeten Salzes.
5. Versuch. — 0,3965 Salz gaben 0,5703 molybdänsauren Baryt, entsprechend 0,2765 Molybdänsäure oder 69,731 pC. des molybdänsauren Natrons.
6. Versuch. — 0,4280 molybdänsaures Natron gaben beim Glühen 0,6143 molybdänsauren Baryt mit einem Gehalte an Molybdänsäure von 0,2979. Dieſs entspricht 69,593 pC. des in Arbeit genommenen Salzes.
7. Versuch. — 0,5895 molybdänsaures Natron gaben 0,8065 molybdänsauren Baryt, entsprechend 0,3911 Molybdänsäure oder 69,892 pC. des Salzes.
8. Versuch. — 0,4450 molybdänsaures Natron gaben 0,6396 molybdänsauren Baryt gleich 0,3101 Molybdänsäure und 69,681 pC. des Salzes.
9. Versuch. — 0,4492 Salz gaben beim Glühen mit Baryumchlorid 0,6426 molybdänsauren Baryt. Darin ist 0,3116 Molybdänsäure enthalten, und dieſs entspricht 69,369 pC. des molybdänsauren Natrons.
10. Versuch. — 0,7295 molybdänsaures Natron gaben 1,0318 molybdänsauren Baryt mit einem Gehalte an Molybdänsäure von 0,5099 und entsprechend 69,901 pC. des verbrauchten Salzes.

Im neutralen molybdänsauren Natron ist der Theorie nach 69,9029 pC. Molybdänsäure enthalten. Der erste Versuch ist also um 0,631 pC., der zweite um 0,054 pC., der dritte um 0,03 pC., der vierte um 0,405 pC., der fünfte um 0,172 pC., der sechste um 0,310 pC., der siebente um 0,011 pC., der achte um 0,222 pC., der neunte um 0,534 pC., der zehnte um 0,002 pC. zu klein. Die Durchschnittszahl ist 69,678 pC. Das Resultat ist daher um 0,225 pC. zu klein.

Weitere Versuche über die quantitative Bestimmung der Molybdänsäure zu machen war mir aus Mangel an Zeit unmöglich. Ich werde diese Arbeit baldigst wieder aufnehmen und die Methode dann durch eine Reihe Analysen von molybdänsauren Salzen weiter zu erproben suchen.

München, October 1860.

Ueber das magnetische Chromoxyd;

von *Anton Geuther.*

Vor einiger Zeit hat Wöhler*) Beobachtungen über die Bildung eines magnetischen Chromoxyds mitgetheilt, welches entsteht, wenn die Dämpfe des Chromacichlorids durch ein nicht bis zum Glühen erhitztes Glasrohr geleitet werden. Dasselbe stellte unkrystallinische, schwarze, auf der Innenseite matte, auf der Glasfläche glänzende, leicht ablösbare Rinden dar, die in sehr dünnen Lagen braun durchscheinend waren und beim Zersetzen ein schwarzes Pulver lieferten.

Herr T. Merz, der sich mit der Darstellung verschiedener Chromverbindungen beschäftigte, nahm auf meine Veranlassung auch die Darstellung des magnetischen Oxyds auf die oben angegebene Weise vor. Die Zersetzungstemperatur wurde so gewonnen, dafs das in einem Liebig'schen Verbrennungsofen befindliche Rohr beiderseits mit glühenden Kohlen bis zur Höhe des Ofens umlagert wurde, ohne mit solchen jedoch überdeckt zu werden. Es wurde Sorge getragen, dafs Kohlen und Rohr nicht in unmittelbare Berührung mit einander traten und dafs der aus einer Retorte zugeleitete Dampf des Acichlorids möglichst regelmäfsig und nicht zu rasch das etwa $1^1/_2$ Fufs lange Rohr durchströmte, damit vollständige Zersetzung eintreten konnte. Nach dem Erkalten fand sich das Innere der Röhre mit kleinen aber stark glänzenden Krystallen bedeckt, welche sich durch ihr helleres Aussehen, durch ihre sich ins Violette ziehende Farbe wesentlich von den schwarzen Krystallen des gewöhnlichen Chromoxyds unterscheiden liefsen, die auch hie und da an Stellen, wo die Hitze stärker eingewirkt hatte, vorhanden

*) Diese Annalen CXI, 117.

waren. Nach dem offenen Ende des Rohrs zu, wo die Temperatur eine allmälig verminderte war, fand ein stetiger Uebergang des krystallisirten Products in eine unkrystallinische schwarze bis braune Masse statt, welch letztere durch ihre Eigenschaft an der Luft zu zerfliefsen ihren bedeutenden Gehalt an Chromsäure zu erkennen gab. Die aus den hellen, stark funkelnden, violettscheinigen Krystallen bestehenden, vom Glase ablösbaren Krusten zeichneten sich wesentlich durch ihren sehr starken Magnetismus aus, welcher bei weitem den der erwähnten, gegen das Ende der Röhre hin gebildeten unkrystallinischen schwarzen Substanz übertraf. Es war nicht zu verkennen, dafs die Stärke des Magnetismus von der Menge dieser Krystalle abhängig, dafs diese Krystalle selbst das magnetische Oxyd sein mufsten. Um ihre Zusammensetzung zu erfahren war es nöthig, sie möglichst rein darzustellen. Es ist nicht schwer, den Temperaturgrad zu finden, bei welchem, wenn der Zufluſs der Acichloriddämpfe nicht zu rasch erfolgt, nur krystallinische Producte entstehen; viel schwerer ist es dagegen, das Ueberschreiten der Temperatur zu vermeiden, bei welcher eine Bildung von Chromoxyd beginnt. Vielen Darstellungen zu Folge hat sich gezeigt, dafs die oben mitgetheilte Art zu verfahren am sichersten zum Ziele führt und dafs die gröfsten Krystalle entstehen, wenn die höchste erlaubte Temperatur und ein solch rascher Strom von Acichloriddampf erzeugt wird, dafs dessen völlige Zersetzung noch gelingt. Ueberschreitet die Temperatur jene Grenze um Etwas, so entsteht mehr oder weniger gewöhnliches Chromoxyd, auf dem dann häufig einzelne gröfsere Krystalle des magnetischen Oxyds sich abgelagert finden, die leicht durch ihr Aussehen von ersterem unterschieden werden können.

Bei der Untersuchung der schwarzen unkrystallinischen magnetischen Substanz hatte Wöhler beobachtet, dafs die-

selbe beim Erhitzen in Wasserstoffgas sich in Chromoxyd verwandelte, dabei Wasser erzeugte und 3,5 pC. an Gewicht verlor. Aber von der Voraussetzung ausgehend, dafs das magnetische Oxyd des Chroms wohl entsprechend zusammengesetzt sein möchte, wie das magnetische Oxyd des Eisens, das Eisenoxyduloxyd oder die ihm analoge Schwefelverbindung, der Magnetkies (als die bis dahin einzig bekannten Magnetismus zeigenden chemischen Verbindungen), erklärte Wöhler jenen Gewichtsverlust als wahrscheinlich durch eine Beimengung von braunem Chromoxyd (Cr^2O^3, CrO^3) bedingt.

Es war nun zunächst wissenswerth, ob auch das *krystallisirte* magnetische Oxyd, das eben dieser Beschaffenheit halber sich als constante chemische Verbindung documentirte, selbst das, welches in so hoher Temperatur gebildet worden, dafs eine Verunreinigung von Chromsäure oder braunem Oxyd nicht vorhanden sein konnte, bei seiner Verwandlung in Chromoxyd ebenfalls einen Gewichtsverlust erleiden würde. Zu dem Ende wurden solche krystallinische Krusten ausgewählt, welche deutlich erkennbare Krystalle von grünem Chromoxyd beigemengt enthielten, fein zerrieben und das erhaltene magnetische Pulver anhaltend und stark bei Luftzutritt geglüht, bis nach dem Erkalten die Farbe gleichmäfsig grün geworden und aller Magnetismus verschwunden war. Es hatte ein Gewichtsverlust von 2,4 pC. stattgefunden, was genügend darauf hinwies, dafs das magnetische Oxyd um eine wesentliche Sauerstoffmenge reicher sein müfste, als das gewöhnliche grüne Oxyd. Ein zweiter Versuch mit durchaus schön krystallisirter, augenscheinlich chromoxydfreier Substanz von derselben Bereitung ergab einen Gewichtsverlust von 5 pC.

Von einer zweiten Darstellung wurden diejenigen krystallisirten Krusten ausgesucht, an denen grüne Chromoxydkrystalle zu entdecken waren, auf die also die gröfste Hitze

gewirkt hatte; sie wurden im Achatmörser mit Wasser zerrieben, wodurch ein Theil des grünen Oxyds in fein suspendirtem Zustande von dem schwereren, schwarzen, stark magnetischen Pulver abgeschlämmt werden konnte. Die gut getrocknete Substanz verlor durch das Glühen 4,7 pC. — Es wurden nun von der nämlichen Darstellung diejenigen Krusten, welche sicher kein Chromoxyd enthielten, mit Wasser im Achatmörser fein zerrieben, die leichteren Theilchen abgeschlämmt, das Rückbleibende getrocknet und mit dem Magnet ausgezogen. Nach dem Glühen ergab sich ein Gewichtsverlust von 6,5 pC. — In beiden Fällen war der Magnetismus verschwunden, zeigte das Pulver gleichmäfsig grüne Farbe und Unveränderlichkeit im Gewicht bei erneutem Glühen.

Das Material von einer dritten Darstellung, aus Krusten sehr schöner, stark magnetischer und offenbar sehr reiner Krystalle bestehend, wurde mit Wasser im Achatmörser zerrieben, das feine Pulver abgeschlämmt und das Zurückbleibende mit Kalilauge im Platintiegel bis zur eben beginnenden Trocknifs eingedampft. Der nach dem Zusatz von Wasser gebliebene unverändert aussehende Rückstand wurde mit mäfsig concentrirter Salzsäure längere Zeit gekocht, mit Wasser sorgfältig gewaschen und gut getrocknet. 0,374 Grm. desselben verloren durch das Glühen 0,022 Grm., was 5,88 pC. entspricht. Das Pulver war gleichmäfsig grün und völlig unmagnetisch; bei erneutem Glühen fand kein weiterer Gewichtsverlust statt.

Von einer vierten Darstellung wurde die fast völlig chromoxydfreie Substanz auf die letzt angegebene Weise behandelt, nach dem Trocknen gewogen, in ein Glasrohr gegeben und mittelst Wasserstoffgas in der Wärme reducirt. Die Einwirkung erfolgte, wie Wöhler ebenfalls beobachtete, unter Erglühen, die Producte derselben waren Chromoxyd und Wasser.

Die 0,5108 Grm. von angewandter Substanz verloren 0,0263 Grm., also 5,15 pC.

Aus All dem ergiebt sich nun mit Gewifsheit, *dafs die magnetische Chromverbindung ein Oxyd des Chroms ist, welches mehr Sauerstoff enthält, als das grüne Oxyd.*

Das Folgende dient noch zur weiteren Bestätigung dieses Resultates. Setzt man den Dampf des Acichlorids einer Temperatur aus, bei welcher die Zerlegung desselben eben beginnt, so entstehen unter Weggang von Chlor Oxyde des Chroms, welche sauerstoffreicher sind, als das grüne Oxyd. In dem Mafse aber, als die angewandte Hitze die Zersetzungstemperatur des Acichlorids übersteigt, nimmt der Sauerstoffgehalt der entstehenden Oxyde ab, bis beim Eintritt der Rothgluth nur grünes Chromoxyd sich ablagert, welches beharrlich erscheint, wie Wöhler gezeigt hat, selbst wenn man die Wärme bis zur Weifsgluth steigert. Daraus nun, dafs das magnetische Oxyd bei einer niedrigeren Temperatur gebildet wird, als die ist, welche eine Chromoxydbildung bedingt, folgt von selbst, dafs dasselbe sauerstoffreicher als das grüne Oxyd sein mufs.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend habe ich nun versucht, auf andere Weise die Bildung des magnetischen Oxyds zu bewerkstelligen; sie konnte gelingen mit Hülfe des Chromoxyds durch eine Vergröfserung seines Sauerstoffgehalts, oder mit Hülfe der Chromsäure durch eine Verminderung ihres Sauerstoffgehalts. Es wurde zunächst beides, Chromoxyd und Chromoxydhydrat, in einer Glasröhre der für das magnetische Oxyd bekannten Bildungstemperatur ausgesetzt und während längerer Zeit ein langsamer Strom von Sauerstoffgas darüber geleitet. Das Resultat blieb indessen ein zweifelhaftes, obgleich eine Aufnahme von Sauerstoff stattfand und die Farbe des Oxyds eine viel dunklere geworden war. Hierauf wurde reine, aus Fluorchrom bereitete Chromsäure in einem

Proberöhrchen, das fast horizontal in einem Verbrennungsofen lag, allmälig erhitzt und durch Drehen des Röhrchens für die gleichmäfsige Vertheilung der anfangs geschmolzenen Masse an den Wandungen desselben Sorge getragen, bis bei steigender Erwärmung das durch Sauerstoffverlust bedingte Aufschäumen der Säure vorüber und sie in eine feste dunkle Masse verwandelt war. Das Röhrchen wurde nun allmälig und ganz vorsichtig bis zur Bildungstemperatur des magnetischen Oxyds erhitzt, wobei die anfangs dunkle Spiegelung des Glases sich in eine solche mit violettem Schein umänderte, ohne dafs eine Bildung von grünem Oxyd zu bemerken gewesen wäre. Die nach dem Erkalten aus dem Röhrchen genommene Masse gab beim Zerreiben ein dunkles Pulver, welches deutlichen, wenn auch schwachen Magnetismus besafs. Mit Hülfe des Magneten gelang es leicht, einen kleineren stärker magnetischen Theil daraus auszuziehen. — Das nämliche Resultat wird erhalten, wenn man das Erhitzen der Chromsäure in einem Sauerstoffgasstrom vornimmt.

Diese Entstehungsweise des magnetischen Oxydes benimmt jeden Zweifel an der Richtigkeit der Behauptung, dafs dasselbe sauerstoffreicher als das grüne Oxyd, aber sauerstoffärmer als die Chromsäure sei. *)

*) Es ist mir leider nicht gelungen, das von Bunsen (Poggendorff's Annalen XCI, 619) mit Hülfe des electrischen Stroms dargestellte schwarze Chromoxydoxydul durch die Zersetzung einer chromchloridhaltigen Chromchlorürlösung mittelst galvanischer Ströme von verschiedener Dichtigkeit (unter Anwendung von 3, 2 und 1 gewöhnlichen Kohlenelementen und Platinelectroden von 1 Quadratzoll Oberfläche) zu erhalten, um dasselbe auf seinen Magnetismus prüfen zu können. Es schied sich immer nur in Salzsäure unter Wasserstoffgasentwickelung vollkommen lösliches metallisches Chrom ab und bei dauernder Einwirkung des Stroms braunes Oxyd, herstammend aus der durch das freiwerdende Chlor allmälig erzeugten grofsen Menge von Chromsäure. (Letztere entsteht ebenfalls sehr reichlich durch längeres Einwirken des Stroms

Nach diesen Erfahrungen fragt es sich nur noch : welches ist das Gewichtsverhältnifs von Chrom und Sauerstoff in der magnetischen Verbindung ? Wählen wir die oben mitgetheilten analytischen Resultate zur Feststellung der Formel mit Kritik aus, so werden wir der Wahrheit am nächsten kommen, wenn wir folgende Zahlen benutzen :

Sauerstoffverlust beim Uebergang in Chromoxyd :

II.	III.	IV.
6,5	5,88	5,14 pC.

Diese aber führen zur Formel Cr^5O^9, welche einen 5,84 pC. betragenden Sauerstoffverlust fordern würde. Die magnetische Verbindung des Chroms ist demnach, wenn man sie nicht als selbstständige Oxydationsstufe dieses Metalls gelten lassen will, als eine Verbindung von 2 At. Chromoxyd und 1 At. Chromsäure zu betrachten.

Das krystallisirte magnetische Oxyd ist, einmal gebildet, eine sehr beständige Verbindung; es wird in Form von Krystallen selbst durch anhaltendes Glühen nur schwierig völlig in grünes Oxyd verwandelt, indem es seine ursprüngliche Form beibehält. Sein Pulver ist schwarz, unlöslich in Salzsäure, Salpetersäure, Königswasser, ja selbst in einem Gemisch von Flufssäure und Salpetersäure; durch kochende concentrirte Lösungen der fixen Alkalien wird es nur langsam in Chromoxyd und Chromsäure zerlegt, was beim Schmelzen mit den Alkalihydraten leicht gelingt. Sein spec. Gew. steht zwischen dem der Chromsäure (2,63 Ehlers) und dem

---

auf eine neutrale Chloridlösung.) Das Chromoxydoxydul unterscheidet sich aber wesentlich von unserer Verbindung dadurch, dafs es an der Luft erhitzt wie Feuerschwamm aber unter lebhaftem Verpuffen zu grünem Oxyd verbrennt.

Aus einer alkalischen Chromoxydlösung scheidet der galvanische Strom erst alles Chromoxyd als Hydrat am positiven Pol ab, sodann entsteht daselbst durch die oxydirende Wirkung des Sauerstoffs viel Chromsäure.

des krystallisirten grünen Oxyds (5,21 Wöhler); es beträgt bei 10° fast genau 4.

In Berücksichtigung, dafs dieses Chromoxyd aufser dem Magneteisenstein und dem Magnetkies die bis jetzt bekannte einzige *chemische Verbindung* ist, welche Magnetismus zeigt, war es interessant zu erfahren, welche Krystallform demselben eigenthümlich sei. Ich habe mir viele Mühe gegeben, bei der Darstellung die Bedingungen zu erfüllen, an welche das Entstehen gröfserer Krystalle geknüpft sein mufste, als gleichmäfsige Temperatur und gleichmäfsiger Zufluſs von Acichloriddampf, und es gelang auch, Individuen von einer zur Messung nothwendigen Gröfse in beträchtlicher Anzahl zu erhalten, allein dieselben waren entweder so dicht nebeneinander gelagert und mit einander verbunden, dafs die Isolirung Einzelner unmöglich wurde, oder, wenn sie sich gesondert auf einer Unterlage von grünen Oxydkrystallen vorfanden, so waren die Gröfsendimensionen ihrer Flächen zu verschieden, um für das Reflexionsgoniometer brauchbar zu sein. Durch die mikroscopische Betrachtung läfst sich indessen ihre Form als einer Säule mit *rhombischer* Basis angehörig, öfters mit einfachen Combinationen versehen, bestimmen.

Schliefslich sei es mir noch erlaubt, zweier Reactionen des violetten Chromchlorids zu gedenken, welche bei Versuchen, andere Methoden zur Darstellung des magnetischen Oxyds ausfindig zu machen, beobachtet wurden. Wird violettes Chromchlorid mit trockner Chromsäure erhitzt, so verwandelt es sich in Chromoxyd, während Chromacichlorid verflüchtigt wird. Es verhält sich demnach zur Chromsäure genau so wie Eisenchlorid.

Trägt man in schmelzendes saures chromsaures Kali violettes Chromchlorid, so wird dasselbe davon ruhig in beträchtlicher Menge aufgenommen; erst bei gesteigerter Hitze entwickelt sich Chlorgas. In der erkalteten Masse findet sich

grünes Chromoxyd und die bekannte Verbindung des Chromacichlorids mit neutralem chromsaurem Kali (s. g. chromsaures Chlorkalium). Nach dem Auflösen der Masse in mit Essigsäure angesäuertem Wasser krystallisirt letztere, sobald sich das überschüssig vorhandene saure chromsaure Kali abgeschieden hat. Die Reaction verläuft nach dem Schema :

$$3(KO,2CrO^3)+Cr^2Cl^3=Cr^2O^3+[CrCl^3,2CrO^3+3(KO,CrO^3)].$$

Laboratorium in Göttingen, November 1860.

Mittheilungen von *T. Petersen.*

1. Ueber die Destillationsproducte des Ricinusöls mit Natriumhydrat.

Die Körper, welche bei der Einwirkung des Natriumhydrats auf Ricinusöl sich bilden, sind schon lange Gegenstand der Untersuchung namhafter Chemiker *) gewesen.

*) Bouis (Instit. 1851, 258) entschied sich zuerst für den Oenanthylalkohol, darauf (Ann. chim. phys. XLIV, 103) fast gleichzeitig für den Caprylalkohol und hat bekanntlich eine ganze Reihe von Caprylverbindungen damals beschrieben, ohne indessen, wie es scheint, einen reinen Alkohol benutzt zu haben. Moschnin (diese Annalen LXXXVII, 111) und Cahours (Compt. rend. XXXIX, 254), ebenso Squire (Chem. Soc. Quart. Journ. VII, 108), welcher auch mit dem rohen Destillationsproduct gearbeitet, entschieden sich für den Caprylalkohol, aber Railton (Quart. Journ. VI, 205) und Wills (Journ. für pract. Chemie LXI, 259) für den Oenanthylalkohol, worauf Limpricht (diese Annal. XCIII, 242) zeigte, dafs es Caprylaldehyd sei. Bouis (Ann. chim. phys. XLVIII, 99) bestätigte diese Angabe, bemerkte aber, dafs

Man weifs jetzt, dafs ein aldehydartiger und ein alkoholartiger Körper bei dem Processe gebildet werden. Während man über die Zusammensetzung des ersteren einig ist, findet indessen noch immer keine Uebereinstimmung in Bezug auf den zweiten statt. Längere Zeit mit der Untersuchung dieses Gegenstandes beschäftigt, habe ich die Ansicht von Städeler bestätigt gefunden, indem ich den neben der Verbindung $C^8H^{16}O^2$, welche am natürlichsten als methylirter Oenanthylaldehyd betrachtet wird, auftretenden Körper, wenn er überhaupt ein Alkohol ist, für Oenanthylalkohol anspreche. Die nahe Uebereinstimmung zwischen den Producten der Destillation des Ricinusöls mit und ohne Alkali ist damit gegeben. Sehr wünschenswerth bleibt es indessen, dafs grofse Mengen des Alkohols aus verschiedenen Ricinusölen und in gehörig reinem Zustande vielseitig untersucht werden, um festzustellen, ob unter Umständen wirklich Caprylalkohol erhalten wird.

Oenanthylalkohol $\left.\begin{matrix} C^7H^{15} \\ H \end{matrix}\right\} O^2$.

Das ricinusölsaure Natrium*) wurde in einer kupfernen Destillirblase mit überschüssigem Natriumhydrat in kleinen

---

sich in höherer Temperatur nur Caprylalkohol, in niederer bei 225 bis 230° neben diesem auch Caprylaldehyd bilde. In neuerer Zeit zeigte nun Städeler (Journ. für pract. Chemie LXXII, 241), dafs dem alkoholartigen Körper nach seinen Analysen die Formel des Oenanthylalkohols zukomme, der Aldehyd aber für Methylönanthol angesprochen werden müsse. Dachauer (diese Ann. CVI, 269), welcher indessen auch mit dem Rohproduct arbeitete, entschied sich neuerdings für den Caprylalkohol.

*) Um die angewandte Ricinusölsäure zu controliren, habe ich aus der Natronseife das Baryum- und Magnesiumsalz dargestellt.

Ricinusölsaures Baryum. — Aus ricinusölsaurem Ammonium und Umkrystallisiren aus weingeistiger Lösung in kleinen Blättchen oder krystallinischen Krusten erhalten.

1. 1,2105 Grm. gaben 0,3900 Grm. schwefels. Baryum = 18,8 pC. Ba.
2. 1,6076 „ „ 0,5002 „ „ „ = 18,29 pC. Ba.
3. 0,6710 „ „ 0,2110 „ „ „ = 18,48 pC. Ba.

Portionen erhitzt und das reichlich übergehende Destillat so lange es farblos war aufgefangen. Gleichzeitig findet bekanntlich Entwickelung von Wasserstoff statt. Alles zwischen 170 bis 180° Uebergegangene wurde über Aetzkali rectificirt, gewaschen und mit einer concentrirten Lösung von schwefligsaurem Natrium geschüttelt. Nach einiger Zeit war Alles zu einem dicken Brei erstarrt und konnte durch ein genäßtes Filter und Abpressen von der Mutterlauge getrennt werden. Die ganze Masse wurde nun wiederholt mit Aether, worin das schwefligsaure Doppelsalz fast unlöslich ist, behandelt, und zwar anfangs häufig geschüttelt, dann die ätherische Lösung abfiltrirt, der Aether abdestillirt, das rückständige Oel wieder mit concentrirter schwefligsaurer Natriumlösung mehrere Tage hingestellt, die wässerige Flüssigkeit wieder von der nun ganz gallertartig gewordenen Masse getrennt, diese mit Aether ausgezogen und das aus dieser ätherischen Lösung erhaltene Oel noch mehrmals, zuletzt einige Wochen lang mit schwefligsaurem Natrium behandelt, so lange sich noch ein kleiner gallertförmiger Niederschlag abschied. Das nach dem Abdunsten des Aethers zuletzt erhaltene Oel wurde über etwas Kaliumhydrat rectificirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Flüssigkeit zeigte den constanten Kochpunkt von 178°,5 *) (bei 0,761^{mm} Druck), war weit dickflüssiger als das rohe Destillat, besafs nur einen schwachen

---

Die Formel $C^{18}H^{33}BaO^6$ verlangt 18,75 pC. Ba.

Ricinusölsaures Magnesium. — Aus in Weingeist gelöster Ricinusölsäure mit essigsaurem Magnesium und Umkrystallisiren aus Weingeist erhalten.

1. 0,1682 Grm. gaben 0,4323 Grm. Kohlensäure u. 0,1594 Grm. Wasser.
2. 0,7363 „ „ 0,1239 Grm. PMg^2O^7.

Gefunden 70,08 Kohlenstoff, 10,53 Wasserstoff, 3,63 Mg.
Ber. nach $C^{18}H^{33}MgO^6$ 69,90 Kohlenstoff, 10,68 Wasserstoff, 3,88 Mg.

*) Bei Annahme der mittleren Siedepunktsdifferenz für die Alkohole von 19° findet sich für den Oenanthylalkohol 173°,5.

Geruch, wurde an der Luft nicht sauer und zeigte überhaupt die von Städeler für den Oenanthylalkohol angegebenen Eigenschaften.

0,2368 Grm. gaben 0,6270 Grm. Kohlensäure und 0,2982 Grm. Wasser.

			Gefunden*)
C^7	84	72,42	72,21
H^{16}	16	13,79	13,99
O^2	16	13,79	—
	116	100,00	

Die Dichte des Dampfes wurde zu 4,34 gefunden **) (berechnet 4,02).

Derivate des Oenanthylalkohols.

Oenanthylschwefelsaures Baryum $\left.\begin{matrix} C^7H^{15}S^2O^6 \\ Ba \end{matrix}\right\}O^2 + aq.$ —

Werden zwei Theile Oenanthylalkohol langsam mit einem Theil englischer Schwefelsäure vermischt, gleichzeitig durch Abkühlen die Reaction gemäfsigt und so die Bildung von schwefliger Säure und Bräunung der Masse verhütet, so theilt sich später die Flüssigkeit in zwei Schichten, deren obere die Oenanthylschwefelsäure bildet. Es wurde mit Baryumcarbonat, zuletzt ganz vorsichtig mit Baryumhydrat neutralisirt und in gelinder Wärme eingeengt. Es schieden sich farblose Blättchen aus, welche über Schwefelsäure getrocknet wurden, so lange sie an Gewicht verloren.

---

*) Die Reindarstellung des Alkohols fiel nicht immer so günstig aus. So wurde bei einer anderen Portion gefunden 72,95 Kohlenstoff und 13,37 Wassersoff.

**) B = 0,757^{mm}; t = 17°,8; t′ = 233°; Gewichtszunahme des Ballons 0,3172 Grm.; Capacität 172,5 CC.; Luftrückstand 0,5 CC.

Die Dampfdichte ist etwas zu hoch bestimmt. Bei der Destillation des Alkohols wird aber immer, selbst nach vielmaliger Rectification, ein kleiner brauner Rückstand gebildet.

Das önanthylschwefelsaure Baryum bildet kleine weifse, perlmutterglänzende, biegsame, gewöhnlich schuppenförmige Krystalle von bitterem Geschmack, welche äufserst löslich in Wasser sind und deren wässerige Lösung auch durch Alkohol und Aether nicht gefällt wird. Wird die Lösung des Salzes nicht in ganz niederer Temperatur verdampft, so tritt Zersetzung ein; das trockene Salz beginnt bei 80° sich zu zersetzen, indem es sich erst roth, dann schwarz färbt und gleichzeitig einen heftigen Geruch verbreitet.

Meine Verbindung blieb beim Anfbewahren unverändert und zeigte, nach einem Jahre wieder analysirt, dieselbe Zusammensetzung. *)

Die Analysen **) lieferten folgende Resultate :

1.	Angewandt	0,3115	Grm.	Erhalten	0,1330	Grm.	schwefels.	Baryum.
2.	„	0,3818	„	„	0,1640	„	„	„
3.	„	0,5155	„	„	0,2205	„	„	„
4.	„	0,4613	„	„	0,1955	„	„	„
5.	„	0,3535	„	„	0,4020	„	Kohlensäure	und
					0,1968	„	Wasser.	
6.	„	0,4968	„	„	0,5554	„	Kohlensäure	und
					0,2750	„	Wasser.	
7.	„	0,2848	„	„	0,3282	„	Kohlensäure	und
					0,1616	„	Wasser.	
8.	„	0,3580	„	im Luftstrome bei 75° getrocknet verloren				
				0,0100 Grm. Wasser = 2,79 pC.				

Die danach gebildete Formel würde 3,18 pC. verlangen.

---

*) Bouis und Moschnin haben die Einwirkung der Schwefelsäure auf den sogenannten Caprylalkohol vorgenommen und das Baryumsalz analysirt.

Bouis giebt die Formel $C^{16}H^{17}BaS^2O^8 + 3$ aq.

Moschnin fand $C^{16}H^{17}BaS^2O^8 + 2$ aq.

**) 1 und 2 durch Glühen des Salzes, 3 und 4 auf nassem Wege bestimmt, bei 5 und 7 mit chromsaurem Blei, bei 6 mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt.

Analysen 4 und 7 nach Verlauf eines Jahres angestellt.

			Gefunden						
			1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C^7	84	30,83	—	—	—	—	31,01	30,49	31,42
H^{16}	16	5,87	—	—	—	—	6,13	6,15	6,30
Ba	68,5	25,14	25,1	25,25	25,15	24,92	—	—	—
S^2	32	11,74	11,72	11,80	11,75	11,64	—	—	—
O^9	72	26,42	—	—	—	—	—	—	—
	272,5	100,00.							

Oenanthylchlorür $\left.\begin{matrix} C^7H^{15} \\ Cl \end{matrix}\right\}$ — Phosphorchlorid wirkt sehr heftig auf den Oenanthylalkohol ein. In einer tubulirten Retorte wurde der Chlorphosphor allmälig in die Flüssigkeit eingetragen, so lange noch Einwirkung statt fand, zugleich durch Abkühlung die Reaction gemäfsigt. Darauf wurde abdestillirt, das Phosphoroxychlorid aus dem Destillat mit kaltem Wasser entfernt, das abgeschiedene Chlorür mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen, getrocknet und rectificirt.

Das Oenanthylchlorür riecht angenehm nach Früchten, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Silbersolution fällt die alkoholische Lösung nur unvollständig. Das spec. Gew. wurde zu 0,9983 bei 15° gefunden, der Siedepunkt liegt bei 175°.

Die Resultate der Analysen waren folgende :

1. 0,3036 Grm. gaben 0,6920 Grm. Kohlensäure und 0,3008 Grm. Wasser.
2. 0,2468 „ „ 0,5571 „ „ „ 0,2507 „ „
3. 0,2062 „ „ 0,4714 „ „ „ 0,2042 „ „
4. 0,3033 „ „ 0,2442 „ AgCl, ensprech. 0,060412 Grm. Cl.

			Gefunden			
			1.	2.	3.	4.
C^7	84	62,45	62,16	61,58	62,25	—
H^{15}	15	11,16	11,01	11,28	11,01	—
Cl	35,5	26,39	—	—	—	26,46
	134,5	100,00.				

Ferner habe ich noch dargestellt :

Oenanthylammoniumchlorür-Platinchlorid $\left.\begin{matrix} C^7H^{15} \\ H^3 \end{matrix}\right\}NCl,PtCl^2$.

— Zu dem Zweck gewonnenes Oenanthyljodür (Siedepunkt

192°), aus dem Alkohol, Jod und Phosphor erhalten, wurde mit Ammoniak gesättigt, im Oelbade erhitzt, das Jod mit Silberoxyd entfernt und die Base an HCl und $PtCl^2$ gebunden.

Es wurden in Wasser ziemlich leicht lösliche hellgelbe Blätter erhalten.

0,2986 Grm. gaben 0,0924 Grm. Pt = 30,94 pC.; berechnet 30,68 pC.

Oenanthyläthyläther $\left.\begin{matrix}C^7H^{15}\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O^2$. — Aus dem Oenanthylalkohol, Aethyljodür und Natrium dargestellt.

Farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von schwachem Geruch.

0,1887 Grm. lieferten 0,5187 Grm. Kohlensäure und 0,2446 Grm. Wasser, d. h. 74,44 pC. Kohlenstoff und 14,40 pC. Wasserstoff, statt 75,00 pC. und 13,88 pC.

Methyl-Oenanthol $C^7\left\{\begin{matrix}H^{12}\\CH^3O^2\\H\end{matrix}\right\}$. *) — Von unserem Ricinusöldestillate liefs sich immer der gröfsere Theil mit schweflig-

*) Um einen solchen *Keton zu formuliren* können unter Anderem folgende einfachste Formeln gewählt werden:

1. $\left.\begin{matrix}C^7H^{12}O^2\\CH^3\end{matrix}\right\}$ 2. $\left.\begin{matrix}C^7H^{12}\\CH^3\end{matrix}\right\}O^2$ 3. $C^7\left\{\begin{matrix}H^{12}\\CH^3O^2\\H\end{matrix}\right\}$ 4. $C^7\left\{\begin{matrix}H^{12}\\CH^3\\H\end{matrix}\right\}O^2$.

Um das Säureradical beibehalten zu können, empfiehlt sich 1 und 3; den schwefligsauren Doppelverbindungen Rücksicht tragend wäre 3 und 4 der Vorzug zu geben (also z. B. $C^7\left\{\begin{matrix}H^{12}\\CH^3O^2\\NH^4\end{matrix}\right\}S^2O^4$ oder $\begin{matrix}S^2O^2\\NH^4\end{matrix}.C^7\left\{\begin{matrix}H^{12}\\CH^3\end{matrix}\right\}O^4$); die specifischen Volumina (O^2 im Radical = 12,2, aufserhalb = 7,8) würden endlich 3 den Vorrang ertheilen.

(Aceton $C^2\left\{\begin{matrix}H^2\\CH^3\\H\end{matrix}\right\}O^2$ oder $C^2\left\{\begin{matrix}H^2\\CH^3O^2\\H\end{matrix}\right\}$. Berechnetes spec. Vol. 73,8 oder 78,2; gefunden 77,3.)

Einige Acetone scheinen sich nicht mit den schwefligsauren Alkalien zu verbinden, wie das Valeron, Benzophenon; diese wären nach 1 ohne substituirbares Wasserstoffatom zu schreiben.

saurem Alkali verbinden. Die verschiedenen Portionen mit Aether extrahirter, gallertförmiger, schwefligsaurer Verbindung

Aldehyd- und acetonartige Körper zweiatomiger Säuren sind nicht viele gekannt. Das *Glyoxal* verbindet sich mit den schwefligsauren Alkalien (Glyoxal $= \left.\begin{matrix}\text{C}^{2}\text{O}^{4}\\ \text{H}^{2}\end{matrix}\right\}$; Glyoxal mit schwefligsaurem Ammonium $= \left.\begin{matrix}\text{C}^{2}\text{O}^{4}\\ (\text{NH}^{4})^{2}\end{matrix}\right\} (\text{S}^{2}\text{O}^{4})^{2} + 4$ aq., ganz analog 3, geschrieben), das *Suberon* aus Korksäure und das *Phoron* aus Kamphorsäure dargestellt, zeigen diese Eigenschaft nicht.

Aus dem Suberon entsteht bei der Oxydation mit Salpetersäure wieder Korksäure. Nachdem aus der wässerigen Lösung sich die Korksäure ausgeschieden hat, bleibt ein Syrup, aus dem noch wenige nadelförmige Krystalle, vielleicht ein Benzoylkörper anschiefsen. Ich bin mit der Untersuchung dieses Gegenstandes noch beschäftigt, bemerke indessen hier, dafs bei der Rectification des durch Erhitzen von korksaurem Calcium mit überschüssigem Kalk erhaltenen Destillats anfangs Benzol, wie schon Tilley (diese Annalen XXXIX, 166) vermuthete, dann ein Gemenge von Aldehyden wie beim fettsauren Calcium (diese Annalen CIII, 184), darauf bei 175 bis 180° das Suberon übergeht und ein brauner Rückstand in der Retorte bleibt.

Nun enthält das Suberon C weniger wie die Korksäure, das Phoron C weniger als die Kamphorsäure. Bei dem Suberon spricht die gefundene Dampfdichte (4,392 Tilley, berechnet 3,674) für die Formel $\text{C}^{7}\text{H}^{12}\text{O}^{2}$; bei dem Phoron die Dampfdichte (4,982, berechnet 4,7838), das Chlorür $\text{C}^{9}\text{H}^{13}\text{Cl}$, die Aminbase $\text{C}^{9}\text{H}^{15}\text{N}$ und der Kohlenwasserstoff $\text{C}^{9}\text{H}^{12}$, welche daraus erhalten, für die Formel $\text{C}^{9}\text{H}^{14}\text{O}^{2}$. Das Phoron soll bei der Oxydation mit Salpetersäure keine Kamphorsäure liefern.

So habe ich diese beiden Verbindungen, welche sich nicht mit den schwefligsauren Alkalien zu verbinden scheinen, analog den Ketonen einatomiger Säuren folgendermafsen geschrieben:

Suberon	Phoron
$\left.\begin{matrix}\text{C}^{4}\text{H}^{6}\text{O}^{2}\\ \text{C}^{3}\text{H}^{6}\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\text{C}^{5}\text{H}^{6}\text{O}^{2}\\ \text{C}^{4}\text{H}^{8}\end{matrix}\right\}$

$\text{C}^{4}\text{H}^{6}\text{O}^{2}$ würde durch Verdoppelung wieder $\text{C}^{8}\text{H}^{12}\text{O}^{4}$, das Radical der Korksäure geben. Da sich das Phoron übrigens ganz anders wie das Suberon verhält, so kann es auch als alkoholartiger Körper betrachtet und $\left.\begin{matrix}\text{C}^{9}\text{H}^{13}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O}^{2}$ geschrieben werden.

wurden mit heifsem Wasser zersetzt, das abgeschiedene Oel wieder in das Doppelsalz übergeführt, mit Aether gewaschen und diese Zersetzung und Wiedergewinnung mehrmals wiederholt.

Das schwefligsaure Methyl-Oenantholnatrium wurde so in blendendweifsen, fettig anzufühlenden Blättern erhalten, daraus mit heifsem Wasser das Methylönanthol abgeschieden, über wenig Kali abdestillirt, entwässert und rectificirt. Es ist eine farblose bewegliche Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch, und siedet bei 172° unter 0,760^{m} Barometerdruck. (Siehe auch Städeler a. a. O.)

0,2140 Grm. gaben 0,5873 Grm. Kohlensäure und 0,2457 Grm. Wasser.

			Gefunden
C^{8}	96	75,00	74,86
H^{16}	16	12,50	12,76
O_{2}	16	12,50	—
	128	100,00.	

Die Dampfdichte wurde zu 4,67 gefunden *) (berechnet 4,436).

Ich habe noch das *schwefligsaure Methylönanthol-Ammonium* $C^{7}\left\{\begin{matrix}H^{12}\\CH^{3}O^{2}\\NH^{4}\end{matrix}\right\}S^{2}O^{4}$ aus Methylönanthol und schwefligsaurem Ammonium dargestellt, nach dem Trocknen über Schwefelsäure weifse perlmutterglänzende, fettig anzufühlende Schuppen, welche leicht in Wasser, weniger in Alkohol und kaum in Aether löslich sind.

0,2567 Grm. gaben 0,2855 Grm. schwefelsaures Baryum.

0,3540 Grm. gaben 0,02422 Grm. N durch Titriren.

D. i. 15,27 pC. S (berechnet 15,30) und 6,84 pC. N (berechnet 6,70).

---

*) B = 0,746^{m}; t = 20°,0; t' = 224°. Gewichtszunahme 0,3160; Capacität des Ballons 151 CC.; Luftrückstand 1 CC.

Bei der vorsichtigen Oxydation des Methylönanthols entsteht vornehmlich Oenanthylsäure, daneben auch Caprylsäure und geringe Mengen anderer fetten Säuren.

Vermischt man Methylönanthol mit mäfsig concentrirter Salpetersäure und erwärmt langsam im Wasserbade, so tritt Oxydation ein, welche man durch zeitweises Abkühlen so ruhig wie möglich verlaufen läfst. Nach beendigter Einwirkung wurde die erhaltene ölige Flüssigkeit mit wenig Wasser gewaschen, mit Baryumcarbonat neutralisirt und aus heifsem Wasser zur Krystallisation gebracht. Es schieden sich gewöhnlich schon in der Wärme glänzende, in Alkohol unlösliche Schuppen und körnige Krystalle aus (I.); die meisten beim Erkalten auskrystallisirten glänzenden Blättchen (II.) lösten sich indessen in Alkohol (önanthylsaures Baryum, Unterschied von caprylsaurem).

I. 0,2324 Grm. gaben 0,1274 Grm. schwefelsaures Baryum = 32,13 pC. Ba. Berechnet für caprylsaures Baryum $C^8H^{15}BaO^4$ 32,38 pC.

II. 0,1739 Grm. gaben 0,1044 Grm. schwefelsaures Baryum.
0,3430 „ „ 0,2002 „ „ „
0,1785 „ „ 0,1031 „ „ „
0,6303 „ „ 0,9774 „ Kohlensäure und 0,3718 Grm. Wasser (Verbrennung wie auch bei dem Oenanthylchlorür mit chromsaurem Blei, dem $^1/_{10}$ saures Kaliumchromat zugesetzt war).

	Berechnet für önanthylsaures Baryum		Gefunden 1.	2.	3.	4.
C^7	84	42,53	—	—	—	42,29
H^{13}	13	6,58	—	—	—	6,23
Ba	68,5	34,68	34,45	34,25	33,96	—
O^4	32	18,71	—	—	—	—
	197,5	100,00.				

III. Eine kleine Menge beim weiteren Verdampfen erhaltenen drusenförmigen Baryumsalzes zeigte einen noch höheren Baryumgehalt.

0,2978 Grm. gaben 0,1855 Grm. schwefelsaures Baryum = 36,63 pC. Ba. Capronsaures Baryum $C^6H^{11}BaO^4$ würde 37,33 pC. verlangen.

Dafs das C^7 Radical in dem Methyl-Oenanthol enthalten, dafür spricht endlich auch das Product der trockenen Destillation äquivalenter Mengen essigsauren und önanthylsauren Calciums, ein Körper, welcher nach Städeler dieselben Eigenschaften wie das Methylönanthol besitzt, welche Angabe ich vollkommen bestätigt gefunden habe.

$$\left.\begin{matrix}C^7H^{13}O^2\\Ca\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^3O^2\\Ca\end{matrix}\right\}O^2 = C^7\left\{\begin{matrix}H^{12}\\C^2H^3O^2\\H\end{matrix}\right\} + CCa^2O^6.$$

2. Bestimmung des Sauerstoffs, insbesondere in den Oxydationsstufen des Stickstoffs.

Gelegentlich der Untersuchungen von Prof. Weltzien über die Oxydationsstufen des Stickstoffs unternahm zuerst Herr P. Meyer, früherer Assistent am hiesigen Laboratorium, auf meinen Rath die Bestimmung des Sauerstoffs in der weiter beschriebenen Weise. In der Folge habe ich in Gemeinschaft mit Herrn v. Richter eine Reihe von Versuchen angestellt, deren Resultate ich hier kurz mittheile.

I. Wird in einem Kochkolben eine gewogene Menge Kupferoxyd durch starke chlorfreie Salzsäure gelöst, läfst man alsdann, wenn die Flüssigkeit zum Kochen gekommen, einen Ueberschufs von reinen Kupferspänen rasch hineinfallen und setzt das Kochen fort, bis die Flüssigkeit farblos geworden, so hat sich eine dem Kupferoxyd entsprechende Menge Kupferchlorür gebildet. Man gieſst nun die Flüssigkeit sofort ab, wascht die rückständigen Kupferspäne mit heifser Salzsäure, welche vorher einige Zeit im Kochen erhalten worden, dann mit Wasser ab, oxydirt die Kupferchlorürlösung mit Salpetersäure und bestimmt das Kupferoxyd mit Kali. Die

Entfärbung der grünen Lösung ist leicht zu beobachten, ein weiteres Erhitzen zu vermeiden.

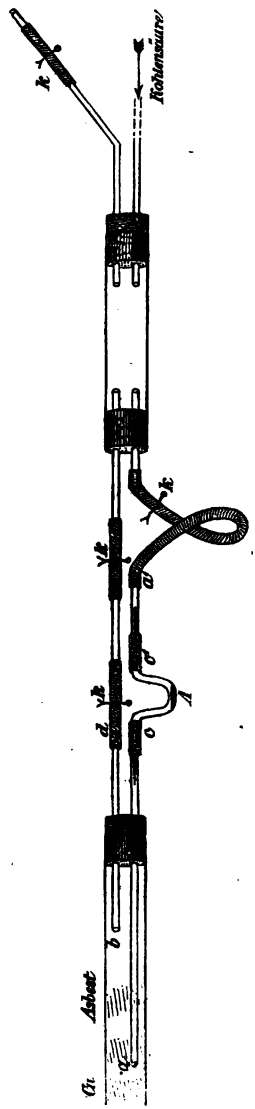
0,4520 Grm. Kupferoxyd gaben 0,9040 Grm.
0,5214 „ „ „ 1,0432 „ statt 1,0428 Grm.
0,4515 „ „ „ 0,9035 „ „ 0,9030 „

Noch rascher bestimmt man das Kupfer mafsanalytisch.

II. Der Sauerstoff in den Oxydationsstufen des Stickstoffs wird wie der freie Sauerstoff von reinen, frisch reducirten Kupferspänen in der Glühhitze bei Gegenwart von Kohlensäure vollständig *) absorbirt.

Ein zwei bis drei Fufs langes Verbrennungsrohr wurde zu $^3/_4$ mit Kupferspänen gefüllt, dann die mit Kupfer gemengte zu analysirende Substanz, endlich noch einige Zoll Kupfer hinzugegeben, Kohlensäure bis zur vollständigen Verdrängung der atmosphärischen Luft hindurch geleitet, erhitzt und im Kohlensäurestrom erkalten gelassen. Bei der Analyse der Untersalpetersäure wurde diese in einem Uförmigen luftleer gemachten Röhrchen abgewogen. Zur Erläuterung diene beifolgende Figur. In *A* befindet sich die Untersalpetersäure; die Glasröhrchen *ac* und *a'c'* schliefsen bei *c* und *c'* luftdicht an das von diesen Stellen an ausgezogene Uförmige Röhrchen *A*, aufserdem sind Caoutchoucstücke darüber gezogen. Bei *k* befinden sich Caoutchoucverbindungen mit Quetschhähnen, um den Gaszutritt zu reguliren. Ist der ganze Appárat mit Kohlensäure gefüllt, so bricht man die

*) Pauli spricht sich zwar (diese Annalen CI, 46) dahin aus, dafs es in gewissen Fällen nicht gelinge, die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs durch metallisches Kupfer bei der Verbrennung vollständig zu reduciren. Auch bemerkt Frankland (diese Annalen XCIX, 370) dafs es unmöglich scheine, durch glühendes Kupfer Stickoxyd vollständig zu zersetzen und daher auch bei hoch nitrirten Körpern der Kohlenstoff leicht zu hoch bei der Verbrennung ausfalle. Ich habe kein Stickoxyd und Stickoxydul analysirt, aber bei diesen Bestimmungen weder der Salpetersäure noch der Untersalpetersäure unzersetztes Stickoxyd erhalten.



fein ausgezogenen Spitzen von *A* erst vor *c*, dann, wenn die Substanz fast verflüchtigt, bei *c'* durch schwachen Druck gegen die umschliefsenden Glasröhrchen ab und treibt die Dämpfe der Untersalpetersäure durch das kohlensaure Gas und gelindes Erwärmen über das glühende Kupfer. Das Röhrchen *a c* ist länger als *b d*, um die Dämpfe sogleich zum Kupfer zu führen. Die Kohlensäure wurde durch Schwefelsäure und mindestens drei Chlorcalciumröhren getrocknet. Nachdem das Verbrennungsrohr unter fortwährendem Kohlensäuredurchleiten sich abgekühlt, läfst man den Inhalt sofort in ausgekochte Salzsäure gelangen, spült das Rohr wenn nöthig mit etwas Salzsäure aus und bestimmt das Kupferoxyd wie oben.

Für jedes Atom Sauerstoff erhält man so zwei Molecüle Kupferoxyd.

a) 0,2795 Grm. NO^4 (aus trockenem salpetersaurem Blei) gaben 1,9218 Grm. Kupferoxyd = 0,1934 Grm. Sauerstoff oder 69,20 pC.

b) 0,5005 Grm. NO^4 gaben 3,5610 Grm. Kupferoxyd = 0,35834 Grm. Sauerstoff oder 71,59 pC. Für NO^4 berechnet sich 69,57 pC.

III. Rascher und noch genauer erfolgt die Bestimmung des Sauerstoffs, wenn, nachdem das Verbrennungsrohr wie in II. erkaltet ist, ein Chlorcalciumrohr vorgeschlagen, die Kohlensäure durch Wasserstoff verdrängt und

durch darauf folgendes Erhitzen im Wasserstoffstrom der Sauerstoff gebunden, als Wasser in das Chlorcalciumrohr getrieben und gewogen wird. Der Wasserstoff ist vor dem Wiegen natürlich sorgfältig aus dem Chlorcalcium zu entfernen.

Die Stickstoffbestimmung läfst sich gleichzeitig ausführen; bei der Analyse des salpetersauren Silbers kann auch in einem geeigneten Apparate das rückständige Silber gewogen werden.

Beim Erhitzen von Metalloxyden u. a. abgegebener Sauerstoff kann nach den beschriebenen Methoden direct bestimmt werden.

Die Resultate der Analysen waren folgende :

Untersalpetersäure. — 0,2816 Grm. gaben 0,2162 Grm. Wasser = 0,19218 Grm. Sauerstoff = 68,78 pC. NO^4 verlangt 69,57 pC.

Salpetersaures Kalium. — 0,6528 Grm. gaben 0,3030 Grm. Wasser. Für 5 Wasser aus NO^5 berechnet sich 0,2937 Grm. In Procenten gefunden 41,25, berechnet 39,61 Sauerstoff.

Salpetersaures Silber.

a) 0,5484 Grm. gaben 0,1716 Grm. Wasser. Gefunden 27,88 pC. Sauerstoff statt 28,24 pC.

b) 0,2855 Grm. gaben 0,0919 Grm. Wasser und 20,5 CC. feuchtes Stickgas bei 16°,9 und 749,5^{mm} Barometerstand. Oder :

Stickstoff	0,02357 Grm.	statt	0,02351 Grm.	
Sauerstoff	0,08168 „	„	0,08061 „	
Für Silber bleibt	0,18025 „	„	0,18138 „	

	Berechnet	Gefunden
N	8,23	8,25
O^6	28,24	28,60
Ag	63,53	63,15
	100,00	100,00.

3. Ueber ein Erdharz von Baku.

Dieses Erdharz soll auf einer Insel bei Baku als mächtiges Lager vorkommen, so dafs man beabsichtigt, es als

Beleuchtungsmaterial in den Handel zu bringen, wozu es in der That sehr geeignet scheint. Die zur Untersuchung verwandte Probe stammt vom Grafen Enzenberg in Carlsruhe.

Das Harz ist braun, wachsweich, verbrennt in höherer Temperatur mit leuchtender Flamme, wobei nur ein geringer Rückstand bleibt, schmilzt bei 79° und besitzt ein specifisches Gewicht von 0,903. Wasser nimmt von demselben nichts, Alkohol und concentrirte Schwefelsäure nur wenig auf; von Aether, ebenso von Benzol und Terpentinöl wird es gröfstentheils gelöst.

Die von Herrn Fritsch ausgeführten Analysen ergaben folgende Zusammensetzung :

1. Angewandt 0,656 Grm. Erhalten 1,976 Grm. Kohlensäure und 0,805 Grm. Wasser.
2. Angewandt 3,055 Grm. Erhalten 0,060 Grm. Asche.

Kohlenstoff	82,14
Wasserstoff	13,62
Sauerstoff	2,61
Asche	1,63
	100,00.

Bei der trockenen Destillation erstarrte der gröfste Theil des Destillates in der Vorlage zu einer fast weifsen, wachsartigen, leicht schmelzbaren Masse. Sie bestand im Wesentlichen aus Paraffin, characterisirt durch die leichte Löslichkeit in Aether, die schwerere in heifsem Alkohol, sowie dadurch, dafs sie aus letzterem Lösungsmittel in weifsen Blättchen krystallisirte, welche von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure kaum angegriffen wurden und bei 54° schmolzen.

Die Analyse ergab :

		Paraffin enthält
Kohlenstoff	85,44	85,71
Wasserstoff	14,78	14,29
	100,22	100,00.

Bei der Destillation von 18,728 Grm. Harz wurden erhalten :

Paraffin und Oel	15,323 Grm.	oder 81,82 pC.
Gase und Wasser	2,587 Grm.	oder 13,82 pC.
Kohliger Rückstand	0,818 Grm.	oder 4,36 pC.

Carlsruhe, November 1860.

Kleinere Mittheilungen;

von *Hugo Schiff.*

1. Darstellung von Stickoxydul auf nassem Wege.

Verschiedene Substanzen, welche sehr geneigt sind sich zu oxydiren, wie Ammoniumsulfit, Schwefelkalium, feuchtes fein zertheiltes Eisen, sind im Stande, dem Stickoxydgas die Hälfte seines Sauerstoffs zu entziehen und es in Stickoxydulgas überzuführen; diese Umwandlung mittelst Anwendung von Wasserstoff auszuführen ist bis jetzt noch nicht gelungen, da bei der Verbrennung eines Gemenges beider Gase nur Wasser und Stickgas erhalten wird. Auf nassem Wege ist es mir indessen gelungen, das Stickoxydgas mittelst Wasserstoff zu Stickoxydul zu desoxydiren, und zwar dann, wenn beide Gase in statu nascenti aufeinander einwirkten.

Sehr verdünnte Salpetersäure entwickelt bekanntlich aus Zink oder Eisen Stickoxydul; die Gasentwickelung geht jedoch bei der starken Verdünnung der Säure so langsam vor sich, dafs diese Methode der Darstellung für die Praxis durchaus ungeeignet ist. Mäfsig concentrirte Salpetersäure entwickelt

mit Zink Stickoxyd, und man sollte glauben, dafs ein Zusatz von Schwefelsäure die Gasentwickelung noch beschleunigen werde, wie wir ja fast stets zu bemerken Gelegenheit haben, dafs Salpeterschwefelsäure weit energischer, aber auf dieselbe Weise wirkt, wie Salpetersäure allein. Fügen wir aber einem Gemenge von Zink mit mäfsig verdünnter Salpetersäure, welches Stickoxyd entwickelt, verdünnte Schwefelsäure zu, so wird die Gasentwickelung allerdings lebhafter, aber wir erhalten nach kurzer Zeit ein Gas, welches durch den Sauerstoff der Luft nicht mehr roth gefärbt wird, mit Wasserstoff gemengt nicht ruhig, sondern unter Detonation verbrennt, die Verbrennung eines glimmenden Spahnes mit Lebhaftigkeit unterhält, mit Sauerstoff gemengt nicht verpufft, kurz sich ganz wie Stickoxydul verhält.

Die mit Schwefelsäure vermischte Salpetersäure wirkt hier also wie eine verdünntere Salpetersäure und wir können uns das Auftreten von Stickoxydul nur dadurch erklären, dafs wir annehmen, das durch die verdünnte Schwefelsäure aus dem Zink entwickelte Wasserstoffgas wirke im Momente des Entstehens auf das durch die verdünnte Salpetersäure entwickelte Stickoxydgas und desoxydire das letztere zu Stickoxydul. — Wendet man eine Mischung von 1 Vol. concentrirter Salpetersäure, 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 9 bis 10 Vol. Wasser an, so ist die Gasentwickelung eine sehr lebhafte, und wenn man die Vorsicht gebraucht, das Gas, zur Entfernung geringer Mengen von Stickoxydgas, noch durch eine Röhre zu leiten, welche mit Eisenvitriollösung getränkte Bimssteinstückchen enthält, so erhält man auf einfache Weise ein wenigstens für die gewöhnlichen Zwecke hinreichend reines Stickoxydulgas.

2. Verbindungen des Glycerins mit den Säuren des Arsens.

Von den Verbindungen, welche bei Einwirkung der Säuren auf das Glycerin entstehen, hat man in neuerer Zeit besonders diejenigen mit organischen Säuren einem eingehenderen Studium unterworfen. Von Verbindungen des Glycerins mit anorganischen sogenannten Sauerstoffsäuren sind seit längerer Zeit nur zwei mit Schwefelsäure und Phosphorsäure bekannt; ich habe einen Beitrag zur Kenntnifs dieser Verbindungen zu liefern gesucht, indem ich einige Versuche über das Verhalten des Glycerins zu den Säuren des Arsens anstellte.

Arsenige Säure, welche sich nach Blondlot (Gaz. méd. de Paris 1860, S. 57) bei Gegenwart von Fett weit weniger in Wasser löst, wohl weil ein Ueberzug von Fett gegen die Einwirkung des Lösungsmittels schützt, löst sich viel reichlicher in Wasser, welches Glycerin aufgelöst enthält, und aus dieser Lösung scheidet sich nach mehreren Tagen, beim Kochen schon nach kurzer Zeit, ein Theil der arsenigen Säure aus. Diese Beobachtung bildete den Ausgangspunkt für die folgenden Versuche; ich vermuthete als Grund der Erscheinung eine in der Lösung vorhandene Verbindung des Glycerins mit der arsenigen Säure, und ich brachte, um eine solche rein zu erhalten, gepulverte arsenige Säure mit erhitztem Glycerin zusammen. Bei Anwendung gleicher Aequivalente, entsprechend nahezu gleichen Gewichtstheilen, beider Substanzen erhält man ein bei höherer Temperatur dickflüssiges Oel, welches beim Abkühlen erstarrt und bei 0° eine durchscheinende, einer dicken Leimgallerte ähnliche Masse darstellt. Wenn diese Masse auch im Aeufseren den Fetten ganz ähnlich ist, so unterscheidet sie sich doch in ihrem

chemischen Verhalten wesentlich von denselben; sie bildet mit pankreatischem Safte keine Emulsion und ist aufser in Weingeist auch in Wasser löslich. Die wässerige Lösung reagirt neutral und entwickelt aus Kreide keine Kohlensäure, so dafs, in Anbetracht der zur Darstellung angewandten Mengen der Componenten, die Formel der Verbindung, bezogen auf diejenige des Glycerins $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$, wohl durch $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\As\end{matrix}\right\}O_3$, entsprechend neutralem Glycerinarsenit, dargestellt werden kann. Die Lösung scheidet nach längerem Kochen Krystalle von arseniger Säure ab; Schwefelwasserstoff zersetzt die Verbindung unter Ausscheidung von Arsensulfür. Bei höherer Temperatur zerstört liefert die Verbindung die Zersetzungsproducte des Glycerins, Dämpfe von arseniger Säure, zuletzt schwärzt sich die Masse, wahrscheinlich durch Abscheidung von Kohle und Reduction von metallischem Arsen, und man bemerkt einen kakodylähnlichen Geruch. Die Verbindung besitzt einen brennenden Geschmack.

Gepulverte *Arsensäure* löst sich in Glycerin unter schwacher Wärmeentwickelung auf. Wendet man gleiche Aequivalente beider Substanzen an und unterstützt die Reaction durch Erwärmung, so erhält man eine Masse, welche ganz das Ansehen der mit arseniger Säure erhaltenen darbietet, aber weniger consistent und etwas dunkler gefärbt ist; in Wasser und Alkohol löst sie sich reichlicher als jene. Die wässerige Lösung reagirt und schmeckt sauer, zersetzt die Kreide unter Entwickelung von Kohlensäure und bildet ein in Wasser lösliches Kalksalz; diese Lösung wird beim Kochen unter Abscheidung von Calciumarseniat zersetzt. Gegen Pankreassaft, Schwefelwasserstoff und bei höherer Temperatur verhält sich die Verbindung wie das Glycerid der arsenigen Säure.

3. Ueber die Zertheilung des Phosphors durch Harn.

In dem ersten Hefte seiner Beiträge zur Chemie und Physik Seite 62 hat Boettger, welchem die chemische Technik sowohl als die technische Chemie gar manche schätzbare Bereicherung verdankt, ein Verfahren zur Reinigung und feinen Zertheilung des Phosphors angegeben. Zu letzterem Zwecke empfiehlt er, den geschmolzenen Phosphor mit Urin zu schütteln, und es beruht die Wirkung desselben, wie Boettger später zeigte, auf dem Harnstoffgehalt des Urins, so dafs ebensogut eine wässerige Harnstofflösung angewandt werden kann. Ueber die Art und Weise, wie hier der Harnstoff wirkt, ist bis jetzt Nichts bekannt geworden. Die Beobachtung, dafs bei diesem Verfahren aus der Harnstofflösung beständig kleine Gasbläschen aufsteigen, liefs mich vermuthen, dafs hier eine Zersetzung des Harnstoffs statt haben möge. Einige hierauf bezügliche Versuche, welche ich mit Urin anstellte, bestätigten meine Vermuthung. Brachte ich in ein Medicinglas einige Phosphorstücke, füllte es dann zu $^2/_3$ mit Urin, erwärmte das Ganze bis zum Schmelzen des Phosphors und schüttelte, unter öfter wiederholter Erwärmung bei gelüftetem Stöpsel, das Gemenge einige Stunden lang, so fand ich den durchschnittlich 3,5 pC. betragenden Harnstoffgehalt meines Urins (nach dem Liebig'schen Titrirverfahren bestimmt) meist unter 3 pC. gesunken. Hiernach ist es wahrscheinlich, dafs die niederen Oxydationsproducte des Phosphors eine Zersetzung des Harnstoffs veranlassen, dafs die hierbei auftretenden gasförmigen Producte die einzelnen Phosphorpartikel einhüllen und, indem sie auf diese Weise der schnellen Vereinigung derselben hinderlich sind, die feine Zertheilung des Phosphors befördern. Es ist indessen nicht unwahrscheinlich, dafs auch noch andere Bestandtheile des Urins hierbei eine Rolle spielen.

4. Darstellung fein zertheilten Kupfers.

Bringt man in ein dickwandiges Fläschchen eine gesättigte Lösung reinen Kupfervitriols, aufserdem noch eine mäfsige Menge überschüssigen grobgepulverten Salzes und schüttelt das Ganze ohne zu erwärmen mit granulirtem Zink, so zersetzt letzteres die Lösung unter Abscheidung von Kupfer und Bildung von Zinkvitriollösung. In dieser löst sich aber wieder von dem überschüssigen Kupfervitriol auf, der vorige Procefs wiederholt sich, und indem durch das Aneinanderreiben der Zinkstückchen sich der gebildete Kupferüberzug immer sogleich ablöst, geht der Procefs so lange fort, als noch Kupfervitriol oder Zink vorhanden ist. Auf diese Weise kann man in kurzer Zeit gröfsere Mengen fein zertheilten Kupfers darstellen. Man bringt dasselbe auf ein Filter, wascht es mit luftfreiem Wasser aus und trocknet es durch Auspressen ohne Anwendung von Wärme und bei möglichst geringem Luftzutritt, da das so fein zertheilte Metall sich unter den genannten Verhältnissen sehr leicht oxydirt.

Der Procefs der Darstellung wird wesentlich durch die von selbst eintretende Erwärmung befördert und es ist dieselbe, in Folge der verschiedenen neben einander auftretenden Vorgänge, so bedeutend, dafs dieser Versuch sich ganz vortrefflich eignet, um die mit den chemischen Wechselwirkungen verbundene Wärmeentwickelung auf auffällige Weise zu demonstriren. Nach wenigen Minuten ist die Erhitzung so bedeutend, dafs man das Gefäfs nicht mehr in der Hand halten kann.

5 Mercaptan aus Essigäther.

Essigäther wird bekanntlich durch weingeistige Kalilösung in Kaliumacetat und Alkohol zerlegt, und es war zu versuchen, ob sich Essigäther nicht mit Schwefelkalium auf ähnliche Weise umsetze. Zu diesem Zwecke wurde eine weingeistige Lösung von Essigäther mit Schwefelkalium gesättigt, die Flüssigkeit in eine Glasröhre eingeschlossen, welche noch überschüssiges Schwefelkalium enthielt, und die Röhre einen Tag lang im Wasserbade erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre liefs der penetrante characteristische Geruch sogleich erkennen, dafs eine Umsetzung stattgefunden habe. Der Inhalt der Röhre wurde abdestillirt und in eine gröfsere Menge Wasser eingegossen, wobei sich an der Oberfläche desselben eine röthlich gefärbte Schicht einer Flüssigkeit abschied, welche ganz das Verhalten des Mercaptans zeigte. Der allmälig gegen 70° ansteigende Siedepunkt scheint indessen auf einen Gehalt an Schwefeläthyl hinzudeuten. Kalischwefelleber gab ein ähnliches Resultat. — Da Essigäther und Schwefelleber in beliebiger Menge käuflich zu haben sind, so wäre dieses Verfahren vielleicht zur Darstellung des Mercaptans geeignet. Arbeitet man mit gröfseren Mengen, so kann noch Schwefeläthyl, vielleicht auch Thiacetsäure, als Nebenproduct gewonnen werden.

6. Spec. Gewicht von Chlormagnesium-Lösungen.

Im CXIII. Bande Seite 354 dieser Annalen haben wir bei Vergleichung der von Gerlach und von mir bestimmten specifischen Gewichte der wässerigen Lösungen verschiedener

Salze im Allgemeinen genügende Uebereinstimmung gefunden. Nur bei Chlormagnesium machte ich auf ein Maximum der Differenz von 0,0651 zwischen den beiderseitigen Bestimmungen aufmerksam, und bemerkte, dafs wiederholte Untersuchungen vielleicht zu Gunsten von Gerlach's Zahlen sprechen dürften. Ich hatte in der Zwischenzeit Gelegenheit, mir vollkommen reines Chlormagnesium zu verschaffen, und die damit neuerdings erhaltenen Werthe lassen mich in der That Gerlach's Zahlen richtig finden.

In nachfolgender Tabelle sind die von mir direct gefundenen Werthe mit den nach Gerlach berechneten zusammengestellt.

Procentgehalt an $MgCl + 3H_2O$	Spec. Gew. bei 15°	Nach d. Formel berechnet	Differenz	Spec. Gew. nach Gerlach.
57,30	1,2455	1,2455	—	1,2462
38,20	1,1561	1,1569	+ 0,0008	1,1581
28,65	1,1151	1,1152	+ 0,0001	1,1167
19,10	1,0757	1,0751	— 0,0006	1,0767
9,55	1,0373	1,0367	— 0,0006	1,0379

$D = 1 + 0{,}003751\ p + 0{,}00000932\ p^2$.

Für die nach Gerlach 74,81 pC. Salz enthaltende concentrirte Lösung fand er das spec. Gewicht 1,334, nach obiger Formel berechnet beträgt es 1,333.

7. Nachweis geringer Mengen gasförmiger schwefliger Säure.

Die in Lösung befindliche schweflige Säure können wir durch eine gröfsere Anzahl von Reactionen auf schärfste nachweisen; diese Reactionen lassen sich indessen meist nicht in Anwendung bringen, wenn geringe Mengen dieser

Säuren in Gasgemengen nachzuweisen sind. Ein vortreffliches Mittel hierzu ist die von mir früher (diese Ann. CXII, 372) zur Nachweisung von Kupferoxydul empfohlene, mit Stärkekleister versetzte Jodsäurelösung. Durch Boettger wurde ich darauf aufmerksam gemacht, dafs diese Reaction manchmal dadurch vereitelt wird, dafs das Jod sich mit der schwefligen Säure umsetzt und hierdurch die anfangs gebildete Jodstärke entfärbt wird.

Ein Reagens auf gasförmige schweflige Säure, welches ich in letzter Zeit als ein sehr empfindliches kennen gelernt habe, ist eine wässerige Lösung von Quecksilberoxydulnitrat. Schweflige Säure scheidet daraus augenblicklich metallisches Quecksilber aus. Am Zweckmäfsigsten ist es, Streifen von Filtrirpapier an einem Ende mit der Lösung zu befeuchten und dieselben in das zu prüfende Gas einzuführen. Bringt man einen solchen Streifen in einen mehrere Cubikfufs grofsen Raum, in welchem man kurz vorher ein Zündhölzchen angezündet hat, so tritt augenblicklich eine graue Färbung der mit der Lösung befeuchteten Stelle ein. — Zur Vorsicht wird man mittelst eines Bleipapiers auf Schwefelwasserstoff prüfen; beide Gase werden nicht gleichzeitig vorhanden sein, da sie sich bekanntlich gegenseitig zersetzen.

Das hiesige (Bern) Leuchtgas enthält constant geringe Mengen von Schwefelwasserstoff, welches in der Flamme zu schwefliger Säure verbrennt. In mehreren Localen, in welchen mehrere Flammen einige Zeit gebrannt hatten, konnte mittelst des erwähnten Reagens jenes Product der Verbrennung mit Bestimmtheit nachgewiesen werden.

8. Demonstration der dunklen Flammenzone.

Zur Demonstration des dunklen Kernes eignet sich ganz besonders die Weingeistflamme, da bei dieser, wie bei leichtflüchtigen Brennmaterialien überhaupt, die innere Zone sehr umfangreich ist. Als Dochtmaterial verwendet man am besten Asbest; die einzelnen Fasern werden radial ausgebreitet, so dafs man eine obere horizontale Fläche von der ungefähren Gröfse eines Frankenstücks erhält. Die Gröfse der Flamme erlaubt, dafs man kleine Tiegelchen und Tischchen von verschiedener Höhe, welche man sich mit Leichtigkeit aus Kreide (höchstens 1 Centimeter hoch) verfertigt, in das Innere der Flamme bringt und auf diese Weise ein kleines Laboratorium in derselben einrichtet. Als besonders instructive Versuche können die folgenden bezeichnet werden :

Das chemische Paradoxon, eine Flamme durch eine Flamme auszulöschen, indem ein angezündetes Stückchen Holz oder Zunder in das Innere der Flamme gebracht, verlischt.

Ein Stückchen Holz bleibt auf einem 3 bis 4^{mm} hohen Tischchen vollkommen unversehrt und fängt erst an der Grenze der Zone zu verkohlen an. Fein vertheiltes Zinn schmilzt, bei allmäliger Erhöhung des dasselbe enthaltenden Tiegelchens, ebenfalls erst an der oberen Grenze der Zone.

Ein Stückchen Schwefel in einen Tiegel etwa in die Mitte der Zone gebracht schmilzt zur klaren Perle, ohne sich zu entzünden; es ist kein Geruch nach schwefliger Säure wahrnehmbar, und man kann den Tiegel nebst Inhalt, wenn man behende verfährt, ohne dafs Enzündung stattfindet aus der Flamme nehmen.

Am Interessantesten verhält sich der Phosphor. Man wendet ein etwa 5^{mm} hohes Tiegelchen an und bringt mittelst einer Pincette ein mit Weingeist befeuchtetes Stückchen Phosphor schnell in die Flamme. Die durch die Verdunstung des

Weingeists erzeugte Abkühlung verhindert die Entzündung desselben. Man sieht den Phosphor schmelzen, im Innern der Flamme sieden, und bemerkt nach allen Seiten hin, wie erst in der äufseren Zone Entzündung stattfindet. Nach allen Seiten schiefsen Strahlen entzündeten Phosphordampfes aus der Flamme.

9. Eine Gebläselampe.

Im CXI. Bande Seite 368 dieser Annalen habe ich ein Standlöthrohr beschrieben, durch welches mit Aetherdampf gemengte Luft von aufsen eine Flamme anbläst. Vor einiger Zeit habe ich die daselbst beschriebene Vorrichtung mit einer nach dem Mitscherlich'schen Principe construirten Lampe zu einem Gebläse verbunden, dessen Leistungen in Anbetracht der geringen Herstellungskosten und des kleinen Volums vollkommen befriedigend sind. Ich habe versucht, in der in halber Gröfse ausgeführten Skizze Fig. 3 auf Taf. I die Construction zu veranschaulichen.

A ist ein Medicinglas, aus welchem der Boden ausgesprengt und durch die Korkplatte *kk* ersetzt ist. In diese ist die Dochthülse *d* eingelassen. Eine durch den ringförmigen Docht gehende Röhre *aaa* mündet oben im Niveau des Dochtes in eine Spitze aus, während ihr unteres Ende mittelst eines durchbohrten Korkes mit dem Gefäfs *B* in Verbindung steht; auf dem Boden desselben befindet sich eine Schicht Aether. Die $^1/_2$ Zoll über dem Boden des Gefäfses *B* ausmündende Röhre *mm* steht aufserhalb desselben mit einem längeren Mundrohr, einem Blasetisch oder mit einem Sauerstoffgasometer in Verbindung. Das Gefäfs *A* wird durch die verschliefsbare Oeffnung *c* mit einer Mischung von Wein-

geist, Aether und Terpentinöl gefüllt. Die zu den Verbindungen dienenden Korke sind von Aufsen mit Asphaltfirnifs überzogen. Diese nur wenige Centimes kostende Vorrichtung giebt mit atmosphärischer Luft angeblasen Kupferschmelzhitze. Mit Sauerstoff angeblasen schmilzt Platin mit gröfster Leichtigkeit.

Bern, im October 1860.

Aus dem Laboratorium der polytechnischen Schule in Hannover;

von Dr. *K. Kraut.*

1. Zur Kenntnifs der Unterschwefelsäure.

Unterschwefelsaures Natron mit unterschwefelsaurem Baryt. — Dieses Doppelsalz wird erhalten bei freiwilligem Verdunsten von Lösungen, die beide Salze nach gleichen Aequivalenten enthalten. Dabei erscheinen zuerst Krystalle des Barytsalzes, dann solche des Natronsalzes, endlich grofse wasserhelle Krystalle, deren abgerundete Kanten und convexe Flächen keine Bestimmung ihrer Krystallform zulassen.

1,6535 Grm. Substanz liefsen 1,071 Grm. Glührückstand.
2,2185 Grm. Substanz liefsen 1,437 Grm. Glührückstand.
1,556 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,1915 Grm. Wasser.
1,261 Grm. Substanz gaben 0,827 Grm. Glührückstand mit 0,533 Grm. schwefelsaurem Baryt.

Hieraus ergiebt sich für das Doppelsalz folgende Formel :

			Gefunden
$BaSO^4$	116,5	40,52	42,26
$NaSO^4$	71	24,69	23,32
2 SO^2	64	22,26	22,11
4 HO	36	12,53	12,31
BaS^2O^6, $NaS^2O^6 + 4$ Aq.	287,5	100,00	100,00.

Der gefundene Glühverlust beträgt 35,34 und 35,23 pC.

Die Krystalle sind luftbeständig. Beim Umkrystallisiren zerfallen sie theilweise in die beiden einfachen Salze. — Ich habe dieses Doppelsalz wiederholt dargestellt und so viele aus Lösungen, die unterschwefelsaures Natron und Baryt enthielten, anschiefsende Krystallisationen untersucht, dafs ich mit Bestimmtheit glaube behaupten zu können, dafs das Salz, welches Schiff *) analysirte und als Doppelsalz BaS^2O^6, $NaS^2O^6 + 6$ Aq. ansprach, kein solches, sondern ein Gemenge von zweifach- und vierfach-gewässertem Barytsalz mit Natronsalz war. Da Schiff das Salz nicht beschreibt, so ist zu vermuthen, dafs er kleine, schlecht ausgebildete Krystalle untersuchte.

Unterschwefelsaures Natron mit unterschwefelsaurem Silber. — Als gleiche Aequivalente der beiden Salze mit einander in Wasser gelöst der freiwilligen Verdunstung überlassen wurden, zeigte gleich die erste Krystallisation einen Gehalt von 40 pC. Silberoxyd, und schien daher das Doppelsalz zu enthalten. Um besser ausgebildete Krystalle zu erzielen wurde umkrystallisirt, wo drei grofse gut ausgebildete Krystalle anschossen. Diese scheinen dem Natron- und Silbersalz isomorph zu sein und sind ausgezeichnet spaltbar. Sie verwittern über Vitriolöl, nicht an freier Luft.

0,7555 Grm. des ersten Krystalls gaben 0,336 Grm. Chlorsilber.

1,1375 Grm. des zweiten Krystalls gaben 0,5005 Chlorsilber und 0,466 Grm. desselben Krystalls 0,1025 schwefelsaures Natron.

0,643 Grm. des dritten Krystalls gaben 0,283 Chlorsilber und 0,138 Grm. schwefelsaures Natron, ferner 0,609 Grm. nach dem Kochen mit Salzsäure 0,438 Grm. schwefelsauren Baryt.

*) Diese Annalen CV, 240.

			Gefunden		
AgO	116	35,47	35,80	35,56	35,55
NaO	31	9,48	9,60		9,36
$2\,S^2O^5$	144	44,03			44,33
4 HO	36	11,02			
AgS^2O^6, NaS^2O^6 + 4 Aq.	327	100,00.			

Keine Doppelsalze wurden erhalten beim Zusammenkrystallisiren des unterschwefelsauren Natrons mit dem Blei-, Eisenoxydul- und Kalisalze, des unterschwefelsauren Kali's mit dem Baryt-, Magnesia- und Eisenoxydulsalze, des unterschwefelsauren Kupfers mit dem Kalk- und Barytsalze. Dagegen kann ich die Existenz des von Schiff gleichfalls beschriebenen Baryt-Magnesiasalzes bestätigen.

Saure Salze der Unterschwefelsäure vermochte ich nicht zu erhalten. Das wässerige Barytsalz mit rauchender Salzsäure versetzt gab einen Niederschlag, der sich als Chlorbaryum auswies, ohne dafs aus dem Filtrat auch beim Verdunsten ein saures Salz anschofs. Die concentrirte Lösung des unterschwefelsauren Natrons giebt beim Vermischen mit einem gleichen Mafse rauchender Salzsäure ebenfalls einen Niederschlag, der nach dem Waschen mit rauchender Salzsäure, dann mit Weingeist und dem Abpressen zwischen Papier untersucht und als zweifach-gewässertes unterschwefelsaures Natron erkannt wurde. Noch am nächsten Tage krystallisirte dieses Salz aus dem Filtrat; ebenso wurde nur dieses Salz erhalten beim Verdunsten der mit Essigsäure oder schwefliger Säure versetzten Lösungen des Natronsalzes. Als aber die mit schwefliger Säure versetzte Lösung bei niedriger, höchstens 5^0 betragender Temperatur verdunstete, krystallisirte unterschwefelsaures Natron in grofsen, dem phosphorsauren Natron ähnlichen Krystallen, die schon bei Mittelwärme rasch Wasser verloren. Liegen dabei die Krystalle auf Papier, so zieht das Wasser in dieses, während ein loses Haufwerk von kleinen Krystallen des zweifach-gewässerten

Salzes zurückbleibt, welches noch die äufseren Umrisse des ursprünglichen Salzes zeigt. Der Gehalt dieses Salzes an Wasser und schwefliger Säure wurde zu 53,36 und 53,87 pC. als dasselbe zwischen Papier gepreſst war, zu 55,68 und 55,70 pC. als es durch kurzes Liegen auf Papier vom anhängenden Wasser befreit war, gefunden. Das Mittel aller dieser Zahlen ist 54,95 pC., woraus sich 6 Atome Wasser für das Salz berechnen würden (Rechnung 54,78 pC.); indeſs könnte es auch 7 Atome enthalten (Rechnung 57,23 pC. Wasser und schweflige Säure).

Das *unterschwefelsaure Manganoxydul* wurde von Marignac (Jahresber. f. Chemie u. s. w. f. 1855, 380) MnO, S^2O^5 + 6 Aq. zusammengesetzt und triklinometrisch krystallisirend gefunden. Bei freiwilligem Verdunsten seiner Lösung erhielt ich wiederholt das Salz MnO, S^2O^5 + 3 Aq., dessen Krystallform Herr Dr. Guthe an einem Krystall, der dann später zur Analyse diente, zu bestimmen die Güte hatte.

„Der Krystall gehört dem rhombischen System an und ist eine Combination von einem rhombischen Octaëder, dessen makrodiagonale Polkante = 90°32′ und dessen mikrodiagonale Polkante = 139°36′ ist. Dazu kommt die basische Fläche $\infty \breve{P} \infty$ und ein Prisma $\infty \breve{P}\,1/2$ mit einem Winkel von 91°13′ an der mikrodiagonalen Kante. — Aus den Winkeln des Octaëders ergeben sich die Achsenverhältnisse $a : b : c$ = 1 : 1,7978 : 0,8821. Daraus berechnet sich der Winkel des Prisma's zu 31°6′. — Ein nur mit einer Fläche auftretendes Prisma scheint $\infty \breve{P}\,1/4$ zu sein. — Da der Krystall in seinem Habitus denen des unterschwefelsauren Natrons und des unterschwefelsauren Silberoxyds gleicht, so ist es angebrachter, das Prisma als ∞P, das Octaëder als $\breve{P}\,1/2$ zu betrachten.“

Die Bestimmungen vergleichen sich folgendermafsen mit der Formel :

			Gefunden	
MnO	34	25,56	25,02	55,73
SO^3	40	30,07	29,54	
SO^2	32	24,06	45,44	24,63
3 HO	27	20,31		19,64
MnO, S^2O^5 + 3 Aq.	133	100,00	100,00	100,00

Durch Chlorphosphorsäure werden die trockenen unterschwefelsauren Salze nicht verändert. Beim Erhitzen damit zersetzen sie sich wie gewöhnlich unter Freiwerden von schwefliger Säure.

Dagegen wirkt Fünffach-Chlorphosphor auf trockenes unterschwefelsaures Natron ein, worauf beim Erhitzen eine wasserhelle Flüssigkeit überdestillirt. Der Rückstand ist schwefelsaures Natron, das Destillat zerlegt sich mit Wasser in schweflige Säure, Salzsäure und Phosphorsäure. Hiernach mufs es ein Gemenge von Chlorphosphorsäure und Chlorthionyl sein, gebildet nach der Gleichung: $PCl^5 + 2\,NaS^2O^6 = 2\,NaSO^4 + PCl^3O^2 + S^2Cl^2O^2$.

2. Ueber *Fleitmann* und *Henneberg's* phosphorsaure Salze; von *H. Uelsmann.*

Seit Fleitmann und Henneberg*) 1848 die nach ihnen benannten phosphorsauren Salze 6 MO, 4 PO^5 und 10 MO, 4 PO^5 darstellten, sind weitere Experimentaluntersuchungen über diesen Gegenstand nicht bekannt geworden; doch hatte Gerhardt**) die Ansicht aufgestellt, jene Salze möchten pyrophosphorsaure Salze einer neuen Ordnung sein. Er sprach das von Fleitmann und Henneberg untersuchte

*) Diese Annalen LXV, 304.

**) Compt. rend. des travaux de chimie 1849, 12.

Salz $6\,NaO, 4\,PO^5$ als den Glührückstand eines sauren phosphorsauren Salzes $6\,NaO, 2\,HO, 4\,PO^5$ an und hielt die übrigen von ihnen untersuchten Salze für natronhaltig, das Silbersalz aber, wie es scheint, für identisch mit dem von Berzelius beschriebenen metaphosphorsauren Silber. *)

Die nachstehenden Versuche, die Herr Uelsmann auf meine Veranlassung ausführte, sprechen gegen Gerhardt's Ansicht.

76,9 Thl. metaphosphorsaures Natron wurden mit 100 Thl. pyrophosphorsaurem Natron bei starkem Ofenfeuer zum klaren Glase zusammengeschmolzen, nachdem sich für die angewandten, etwa 100 Gramm betragenden Quantitäten die Hitze des Gasgebläses als unzureichend erwiesen hatte, dann ausgegossen und nach dem Erkalten gepulvert. Durch Eintragen des Pulvers in siedendes Wasser, so lange sich noch etwas löste, wurde eine concentrirte Lösung dargestellt, die beim Erkalten über Vitriolöl krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden nach zwei Tagen gesammelt, zwischen Papier gepreſst, dann durch Aussetzen an die Luft lufttrocken erhalten. Sie sind luftbeständig. Das Salz verlor beim Glühen 40,55 und 40,62 pC. Wasser. Dieses entspricht der Formel $6\,NaO, 4\,PO^5 + 36\,Aq.$ (Rechnung 40,81 pC. Wasser.) Nachdem der Glührückstand mit Soda zusammengeschmolzen, wurde in ihm der Gehalt an Phosphorsäure durch Fällen mit Magnesiamixtur zu 61,46 pC. bestimmt, während sich für das Fleitmann und Henneberg'sche Salz 60,79 pC. berechnen. Somit war festgestellt, dafs wirklich das gesuchte Salz vorlag.

Wäre nun mit Gerhardt die Formel dieses Salzes $\left.\begin{matrix}6\,NaO\\2\,HO\end{matrix}\right\} 4\,PO^5 + 34\,Aq.$ zu schreiben, so war zu erwarten,

*) Gmelin's Handbuch III, 604.

dafs nur ein Theil des Wassers über Vitriolöl oder bei 100° fortgehe (34 At. = 38,54 pC.), ein anderer aber erst bei höherer Temperatur austrete (2 At. = 2,26 pC.), wie dieses bei dem einfach-pyrophosphorsauren Natron *) statthat. Aber die Krystalle scheinen über Vitriolöl alles Wasser, wenn auch langsam, zu verlieren, indem in 42 Tagen 39,81 pC. und 39,55 pC. fortgingen. Die so getrockneten Salze verloren beim Glühen den Rest, 1,08 pC. vom krystallisirten Salze betragend. Andere Proben der Krystalle verloren im Wasserbade 40,24 pC., dann noch 0,59 pC. Wasser beim Glühen, und im Wasserbade 39,74, beim Glühen noch 0,5 pC.

Die wässerige Lösung des Natronsalzes reagirte alkalisch. Auch nach 18tägigem Stehen im Wasserbade war diese Reaction unverändert geblieben; halbstündiges wirkliches Kochen genügte, um sie in eine saure umzuwandeln.

Das Silbersalz wurde durch überschüssigen Silbersalpeter aus dem wässerigen Natronsalz gefällt. Dadurch, dafs in dem Waschwasser nach Entfernung alles Silbers noch Phosphorsäure nachgewiesen wurde, wurde festgestellt, dafs es sich bei längerem Auswaschen zersetzt. Das bei 100° getrocknete Salz verlor beim Glühen noch 2,17 pC. an Gewicht; das geglühte Salz ergab bei der Analyse 72,83 und 72,93 pC. Silberoxyd. Hiernach scheint es wahrscheinlich, dafs das Salz $6\,AgO, 4\,PO^5$ (Rechnung 70,73 pC. Silberoxyd) durch Auswaschen in das Salz $7\,AgO, HO, 4\,PO^5$, oder anfangs in $6\,AgO, 2\,HO, 4\,PO^5$, dann in ersteres übergehe. Das ausgewaschene Silbersalz wurde natronfrei gefunden.

*) Gmelin's Handbuch II, 87.

3. Ueber die Diamylphosphorsäure.

Läfst man behufs Darstellung von Bromamyl Phosphor auf Fuselöl einwirken, in welchem Brom aufgelöst ist, so wird aufser dem Bromamyl eine zweite organische Verbindung gebildet, nämlich die Diamylphosphorsäure, deren Entstehung beim Einwirken von Fünffach-Chlorphosphor auf Fuselöl Fehling *) bereits beobachtete.

Zur Darstellung dieser Säure läfst man Brom und Phosphor unter den bekannten Vorsichtsmafsregeln auf Fuselöl einwirken, so lange die Farbe des Broms noch verschwindet, wascht das Product zur Entfernung der meisten Bromwasserstoffsäure mit Wasser, wo nur wenig Diamylphosphorsäure vom Wasser aufgenommen wird, und entzieht dem rückständigen öligen Gemenge von Bromamyl und Diamylphosphorsäure letztere durch wiederholtes Schütteln mit Sodalösung. Wird die so erhaltene Lösung des diamylphosphorsauren Natrons nach dem Abheben des Bromamyls gekocht, bis etwa noch anhängendes Bromamyl vollständig verflüchtigt ist, dann mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, so trübt sie sich milchig und scheidet am Boden und an den Wänden Oeltropfen aus, die man vollständig durch Ausziehen mit Aether gewinnt. Durch Waschen der ätherischen Schicht, Verdunsten des Aethers und Trocknen des zurückbleibenden Oels über Vitriolöl wird die Säure erhalten, indefs nicht völlig rein, indem ihr eine Substanz beigemengt bleibt, die erst durch oft wiederholtes Umkrystallisiren der Salze entfernt werden kann und deren Natur mir unbekannt geblieben ist. Es scheint diese Beimengung nicht die Amylphosphorsäure Guthrie's zu sein, indem sie den Gehalt der Salze nicht

*) Handwörterbuch, neue Auflage I, 791.

nur an Kohle, sondern auch an Metall verringert, während ein Gehalt an amylphosphorsaurem Salz denselben beträchtlich erhöhen müfste.

Meine Beobachtungen über die Diamylphosphorsäure und ihre Salze stimmen meistens mit denen Fehling's überein. Indefs konnte ich die von ihm angegebene Zersetzung der freien Säure beim Kochen mit Wasser nicht bemerken, so wenig wie die der Salze unter denselben Umständen.

Kalksalz. — Die ätherische Lösung der Diamylphosphorsäure wurde mit Wasser und Kalkmilch versetzt, und die mit viel kaltem Wasser verdünnte Mischung durch Einleiten von Kohlensäure, Aufkochen und Filtriren der wieder erkalteten Lösung vom überschüssigen Kalk befreit. Das Filtrat, welches beim Verdunsten im Wasserbade erstarrte, wurde vom ausgeschiedenen Salz möglichst heifs abfiltrirt, weiter verdunstet und so fort. Das erhaltene Salz bildet schneeweifse lange seideglänzende Nadeln, die zu einer papierartigen Masse beim Trocknen zusammenschrumpfen, beim Erhitzen auf 180° unverändert bleiben und beim Zerreiben electrisch werden. Beim Auflösen in Wasser rotirt es mit grofser Lebhaftigkeit. Es löst sich leichter in kaltem, als in heifsem Wasser, so zwar, dafs die kalt gesättigten Lösungen beim Erhitzen erstarren. Um diese auffallende Thatsache durch einige Zahlen festzustellen, wurden folgende Bestimmungen ausgeführt.

1. 16,1757 Grm. bei 18° gesättigter Lösung liefsen beim Verdunsten 0,2589 Grm. diamylphosphorsauren Kalk. Die Ausscheidung des Salzes begann bei 40°.
2. 20,0917 Grm. kochend gesättigter Lösung liefsen 0,1757 Grm. Salz.
3. 22,915 Grm. bei 60° gesättigter Lösung liefsen 0,207 Grm. Salz.

Hiernach lösen 100 Thl. Wasser von 18° 1,605, von 60° 0,903 und von 100° 0,873 Thl. des Kalksalzes. Ein ähn-

liches Verhalten zeigt das Barytsalz der Methyl- und das der Aethylphosphorsäure nach Schiff *) und nach Pelouze. **)

Das aus heifser (a.) und das aus kalter (b.) Lösung ausgeschiedene Kalksalz sind gleich zusammengesetzt.

a. 0,546 Grm. gaben 0,9175 CO^2 und 0,4072 HO.

b. 0,5757 Grm. gaben 0,9799 CO^2 und 0,4386 HO.
0,6587 Grm. gaben 0,127 CaO, CO^2.

			a.	b.
20 C	120	46,69	45,82	46,42
22 H	22	8,56	8,28	8,46
2 O	16	6,22		
CaO, PO^5	99	38,53		38,17
2 $C^{10}H^{11}O$, CaO, PO^5	257	100,00		

Die wässerige Lösung der diamylphosphorsauren Alkalien fällt nach Fehling die Mangan-, Blei-, Kupfer-, Silber- und die Quecksilberoxydulsalze. Die kalt gesättigte Lösung des Kalksalzes schied aus Mangan-, Kupfer- und Silbersalz nur wenig Flocken, während sie in Bleisalzen noch einen starken Niederschlag hervorbrachte und salpetersaures Quecksilberoxydul erstarren machte. — Das Barytsalz fand ich dem Kalksalze entsprechend zusammengesetzt, ebenfalls leichter auflöslich in kaltem als in heifsem Wasser. — Das Magnesiasalz scheidet sich beim Erhitzen seiner kalt gesättigten Lösung in asbestartigen Nadeln aus, die in dem Augenblick, wo man sie von der Mutterlauge getrennt hat, zu einer weichen fettartigen Masse zerfliefsen. Läfst man die Lösungen völlig eintrocknen, so löst sich der Rückstand nur sehr langsam in Wasser. Unter gewissen Umständen, wie es scheint bei Gegenwart fremder Salze, bilden sich in den Lösungen des Magnesia- und des Natronsalzes zwei Schichten, deren obere ölartige die Hauptmenge des diamylphosphorsauren Salzes enthält.

*) Diese Annalen CII, 337.

**) Gmelin's Handbuch IV, 711.

Silbersalze. — Die Diamylphosphorsäure bildet zwei Silbersalze, ein saures und ein neutrales. Wird sie mit feuchtem Silberoxyd geschüttelt, so scheidet die vom überschüssigen Silberoxyd abfiltrirte Lösung beim Verdunsten mikroscopische Nadeln des *sauren Salzes* aus, von denen sich beim Abkühlen wieder ein Theil löst. Diese bleiben nach dem Trocknen über Vitriolöl bei 120° unverändert.

0,2415 Grm. gaben 0,3695 CO^2 und 0,1695 HO.
0,434 Grm. gaben 0,1075 AgCl.

40 C	240	41,16	41,72
45 H	45	7,73	7,79
16 O	128	21,96	
Ag	108	18,52	18,64
2 P	62	10,63	
$2\,C^{10}H^{11}O, AgO, PO^5 + 2\,C^{10}H^{11}O, HO, PO^5$	583	100,00.	

Man erhält das *neutrale* diamylphosphorsaure Silberoxyd dadurch, dafs man schwefelsaures Silberoxyd in heifsem Wasser gelöst mit der berechneten Menge des Barytsalzes zerlegt. Aus dem Filtrat werden Nadeln erhalten, denen der übrigen Salze ähnlich, unveränderlich bei 80°.

0,637 Grm. gaben 0,257 AgCl, entsprechend 30,37 pC. Silber. Die Formel $2\,C^{10}H^{11}O, AgO, PO^5$ erfordert 31,31 pC.

Die diamylphosphorsauren Salze zersetzen sich, wenn sie der trockenen Destillation unterworfen werden, erst bei sehr hoher Temperatur und lassen eine wasserhelle Flüssigkeit übergehen, während durch Kohle kaum geschwärzte metaphosphorsaure Salze zurückbleiben. Die nachstehende Analyse des Destillats, welches aus geringen Mengen Kalksalz erhalten, entwässert und einmal rectificirt war, zeigt wenigstens, dafs es der Hauptmenge nach aus Amylen besteht. Beim Rectificiren ging es fast vollständig unter 60° über.

0,314 Grm. gaben 0,969 CO^2 und 0,406 HO.

10 C	60	85,72	84,16
10 H	10	14,28	14,36
$C^{10}H^{10}$	70	100,00	98,52.

Ueber die specifische Wärme der Gase;

von *R. Clausius.*

Im September-Hefte dieser Annalen *) ist ein Aufsatz von Buff erschienen, in welchem mit Hülfe der mechanischen Wärmetheorie verschiedene Schlüsse über die specifische Wärme der Gase gezogen werden. Buff gelangt darin u. A. zu folgendem Satze: „*Gleiche Volumina aller Gase, bei gleicher Temperatur und unter gleichem Druck genommen, wenn sie um einen gleichen Bruchtheil dieses Volumens ausgedehnt oder zusammengedrückt werden, binden oder entwickeln dabei ganz gleiche Wärmemengen; und zwar, wenn man von 0° ausgeht, für die Veränderung von* $\frac{1}{273}$ *ihres Volums 0,415 derjenigen Menge, welche dasselbe Volum Luft aufnehmen muſs, um ohne Aenderung seines Umfangs seine Temperatur um einen Grad zu erhöhen.*“ Im Anschlusse an diesen Satz fährt er dann fort: „Dulong wurde bekanntlich durch die Vergleichung der von de la Roche und Bérard aufgefundenen spec. Wärmen gleicher Volume verschiedener Gase, mit dem aus ihren Schallgeschwindigkeiten abgeleiteten Verhältnisse ihrer spec. Wärmen bei gleichem Volume und unter gleichem Druck zu demselben Gesetze geleitet. Unsere Betrachtung zeigt aber die innere Nothwendigkeit seines Stattfindens für alle Gase ohne Ausnahme, so weit wenigstens als sie dem Mariottischen Gesetze gehorchen, und für je 1° Temperaturerhöhung um $\frac{1}{273}$ ihres Volums bei 0° sich ausdehnen.“

*) Band CXV, 301.

Hierdurch kann bei dem Leser die Meinung entstehen, als ob die innere Nothwendigkeit jenes Satzes erst jetzt durch den Aufsatz von Buff nachgewiesen wäre. Ich habe aber denselben Satz schon in meiner ersten, vor mehr als zehn Jahren erschienenen Abhandlung über die mechanische Wärmetheorie abgeleitet *), und zwar gleich in einer allgemeineren Form, welche ersehen läfst, welchen Einflufs es hat, wenn die Temperatur und der Druck der betrachteten Gasvolumina nicht gleich, sondern verschieden sind. Die von Buff am Schlusse des Satzes angeführte Art der numerischen Bestimmung ergiebt sich unmittelbar aus meiner Gleichung (17) **), wenn man darin für A den in Gleichung (34) ***) gegebenen Ausdruck setzt.

Aehnlich verhält es sich mit anderen in dem Aufsatze von Buff enthaltenen Schlüssen.

Als ich meine oben erwähnte Abhandlung schrieb, in der ich mir die Aufgabe gestellt hatte, die Grundsätze der mechanischen Wärmetheorie, welche damals noch nicht in der jetzigen Weise festgestellt waren, sondern zum Theil unter sich im Widerspruche standen, in die richtige Form zu bringen, und sie zu Schlüssen über das Verhalten der Körper zu benutzen, fand ich eine besondere Schwierigkeit darin, dafs die damals bekannten experimentellen Untersuchungen wenig Anhaltspunkte darboten, um meine Schlüsse zu unterstützen, und zum Theil sogar zu Ergebnissen geführt hatten, die meinen Schlüssen geradezu widersprachen, wie z. B. dem, dafs die specifische Wärme der permanenten Gase vom Drucke unabhängig sei. Ich mufste daher von der Richtigkeit meiner theoretischen Ansichten und der daraus gezoge-

*) Poggendorff's Annalen LXXIX, 397.

**) a. a. O., S. 396.

***) a. a. O., S. 522.

nen Schlüsse so fest überzeugt sein, dafs ich trotz der mir bekannten und mir von Anderen entgegengehaltenen widersprechenden Beobachtungsresultate doch an ihnen festhalten konnte.

Gegenwärtig, nachdem die Grundsätze der mechanischen Wärmetheorie in der von mir damals ausgesprochenen Form ziemlich allgemein anerkannt, und durch verschiedene neuere Versuche, besonders durch die seitdem von Regnault veröffentlichten Beobachtungen über die specifische Wärme der Gase bestätigt sind, ist es leicht, jene Schlüsse zu wiederholen, und man kann sogar, wenn man von den Ergebnissen der neueren Beobachtungen ausgeht und sie als Basis für die weiteren Schlüsse benutzt, zu manchen der früher entwickelten Sätze auf kürzerem Wege gelangen, als es damals möglich war. Aber darin liegt gewifs keine Berechtigung, die Sätze so auszusprechen, als ob sie nun erst theoretisch begründet wären.

Buff bespricht in seinem Aufsatze ferner den Zusammenhang zwischen der specifischen Wärme eines zusammengesetzten Gases mit den specifischen Wärmen der darin enthaltenen einfachen Gase, unter der bei ähnlichen Betrachtungen auch sonst schon gemachten Voraussetzung, dafs die in der Verbindung enthaltenen einfachen Gase im verbundenen Zustande dieselben specifischen Wärmen haben, wie im unverbundenen. Dabei wendet Buff aber diese Voraussetzung nicht auf die durch die Versuche unmittelbar gefundenen specifischen Wärmen bei constantem Drucke, sondern auf diejenigen bei constantem Volumen an.

Die Richtigkeit der letzteren Ansicht, dafs man bei derartigen Vergleichungen die specifische Wärme *bei constantem Volumen* betrachten mufs, ergiebt sich leicht aus den ersten Resultaten der mechanischen Wärmetheorie. Nach diesen stellt nämlich bei einem vollkommenen Gase die

spec. Wärme bei constantem Volumen die wirkliche Vermehrung der im Gase enthaltenen lebendigen Kraft, welche man gewöhnlich als freie Wärme bezeichnet, dar, während die spec. Wärme bei constantem Drucke die Summe aus derselben Gröfse und der bei der Ausdehnung zu Arbeit verbrauchten Wärme darstellt. Da diese beiden zu einer Summe verbundenen Gröfsen unter verschiedenen Gesetzen stehen, so kann die letztere spec. Wärme unmöglich unter so einfachen Gesetzen stehen, wie die erstere. *)

Was nun die erwähnte Voraussetzung betrifft, dafs die in der Verbindung enthaltenen einfachen Gase im verbundenen Zustande dieselben spec. Wärmen haben, wie im unverbundenen, so spricht sich Buff zu ihrer Rechtfertigung folgendermafsen aus (S. 305) : „Die meisten gasförmigen Körper, wenn sie Verbindungen unter einander eingehen, die wieder gasförmig sind, erfahren dabei eine Verdichtung. Da nun die durch äufseren Druck bewirkte Verdichtung eines Gases seine spec. Wärme bei const. Volumen unverändert läfst, so mufs man erwarten, dafs dasselbe stattfindet, wenn die Zusammenpressung durch eine chemische Ursache, die sich hier als mechanischer Druck äufsert, herbeigeführt wurde". Die in dieser Betrachtung liegende Begründung schein mir noch wenig überzeugend zu sein, denn ein durch mechanischen

*) Aus dem hier oben angeführten Grunde habe ich in meinen Abhandlungen die mathematische Bezeichnung der spec. Wärmen anders gewählt, als es sonst zu geschehen pflegt. Während man nämlich gewöhnlich die spec. Wärme bei const. Druck mit c und die bei const. Volumen mit c' bezeichnet, habe ich die umgekehrte Bezeichnungsweise gewählt, um anzudeuten, dafs die spec. Wärme bei const. Volumen die einfachere, und die bei const. Drucke die daraus abgeleitete zusammengesetztere Gröfse sei. In einer meiner späteren Abhandlungen (Pogg. Ann. C, 357) habe ich im Anschlusse an eine von Rankine eingeführte Ausdrucksweise die spec. Wärme bei constantem Volumen für vollkommene Gase die *wahre* spec. Wärme genannt.

Druck auf ein geringeres Volumen gebrachtes *Gemisch* zweier oder mehrerer einfacher Gase ist jedenfalls von einer *chemischen Verbindung* derselben noch sehr verschieden, und man mufs daher Bedenken tragen, das, was von dem einen gilt, ohne Weiteres auch auf die andere zu übertragen.

Bei meinen Untersuchungen über die mechanische Wärmetheorie hat sich mir mehrfach die Frage aufgedrängt, ob sich nicht in dieser Theorie Anhaltspunkte finden liefsen, um über die Richtigkeit jener Voraussetzung zu entscheiden. Dabei bin ich zu dem Resultate gelangt, dafs sich hierüber ein unmittelbarer, streng mathematischer Schlufs aus den beiden Hauptsätzen der mechanischen Wärmetheorie nicht ziehen läfst; dafs aber gewisse Gründe, welche sich besonders auf den zweiten Hauptsatz stützen, die Richtigkeit jener Voraussetzung sehr wahrscheinlich machen. Ich möchte hier auf die Auseinandersetzung dieser Gründe nicht eingehen, weil sie ohne ziemlich weitläufige Betrachtungen sehr allgemeiner Art nicht gut möglich sein würde, aber ich hoffe später an einem anderen Orte darauf zurückkommen zu können. Jedenfalls ist, wenn auch die theoretische Nothwendigkeit der Voraussetzung noch nicht nachgewiesen ist, eine tabellarische Zusammenstellung der Art, wie sie Buff veröffentlicht hat, sehr nützlich, und ich habe mir selbst gleich nach dem Erscheinen der Regnault'schen Beobachtungen ebenfalls eine solche zu meinem Gebrauche berechnet, die dem Principe nach mit der Buff'schen übereinstimmt, und nur in der Art der Ausführung von ihr abweicht.

Eine dieser Abweichungen, die rein formeller Natur ist, beruht auf der verschiedenen Art, die spec. Wärme der Gase auszudrücken, und über diesen Gegenstand sei es mir gestattet, hier einige Bemerkungen zu machen, welche weniger die Rechnungen von Buff, als die von Regnault veröffentlichten Beobachtungsresultate betreffen.

Regnault giebt die spec. Wärmen der Gase in zwei verschiedenen Weisen an. Erstens vergleicht er die Gase dem *Gewichte* nach, indem er für jedes Gas die Wärmemenge angiebt, welche eine Gewichtseinheit desselben zur Erwärmung um einen Grad bedarf, ausgedrückt in der gewöhnlichen Wärmeeinheit, nämlich in der Wärmemenge, welche eine Gewichtseinheit Wasser zur Erwärmung von 0 bis 1° bedarf. Zweitens vergleicht er die Gase dem *Volumen* nach. Bei diesen Zahlen ist als Einheit der Wärmemenge wieder die gewöhnliche Wärmeeinheit gewählt, aber das Volumen, auf welches sie sich beziehen, ist nicht eine nach gewöhnlichem Mafssysteme gewählte *Volumeneinheit*, sondern dasjenige Volumen, welches eine Gewichtseinheit atmosphärischer Luft bei derselben Temperatur und unter demselben Drucke, welche bei dem Gase stattfinden, einnehmen würde.

Durch diese Wahl der Einheiten haben die letzteren Zahlen offenbar eine ziemlich complicirte Bedeutung erhalten, wodurch ihre Anwendung erschwert wird. Wenn man die Gase dem Volumen nach vergleicht, so thut man am besten, auch die Einheit der Wärmemenge so zu wählen, dafs sie sich nicht auf ein bestimmtes *Gewicht* eines anderen Stoffes, sondern auf ein *gleiches Volumen* eines dazu ausgewählten anderen Gases bezieht. Als Gas zur Vergleichung wählt man am besten die atmosphärische Luft, weil deren spec. Wärme am genausten bekannt ist. Die so berechneten Zahlen sagen dann aus, wie grofs die Wärmemenge ist, welche ein gewisses Volumen des betreffenden Gases zu einer gewissen Erwärmung bedarf, verglichen mit der Wärmemenge, welche ein eben so grofses, unter demselben Drucke und bei derselben Temperatur genommenes Volumen atmosphärischer Luft zu derselben Erwärmung bedarf.

Diese Art, die spec. Wärme der Gase auszudrücken, war

früher allgemein üblich, und ich weifs nicht, weshalb Regnault davon abgegangen ist.

Was die spec. Wärme der Gase *bei constantem Volumen* betrifft, so kann man sie ebenfalls in doppelter Weise ausdrücken, indem man die Gase entweder dem Gewichte nach, oder dem Volumen nach vergleicht. Im ersteren Falle kann man die spec. Wärme einer Gewichtseinheit jedes Gases in gewöhnlichen Wärmeeinheiten ausdrücken. Im letzteren Falle scheint es mir am zweckmäfsigsten zu sein, die Gase wieder mit einem eben so grofsen, bei gleicher Temperatur und unter gleichem Drucke genommenen Volumen atmosphärischer Luft zu vergleichen, dabei aber jetzt, wo es sich für die Gase um die spec. Wärme *bei constantem Volumen* handelt, auch von der Luft die spec. Wärme *bei constantem Volumen* zu nehmen.

Die letzte Art von Zahlen ist ganz besonders geeignet, um die aus den Beobachtungen berechneten spec. Wärmen mit denjenigen zu vergleichen, welche man aus der chemischen Zusammensetzung des Gases unter der oben erwähnten Voraussetzung theoretisch ableiten kann. Da nämlich die einfachen permanenten Gase alle spec. Wärmen haben, die so nahe an 1 liegen, dafs man die Abweichungen auf den noch nicht ganz vollkommenen Gaszustand und auf Beobachtungsfehler schieben kann, so kann man mit bedeutender Wahrscheinlichkeit annehmen, dafs auch die anderen einfachen Gase, wenn man sie im vollkommenen Gaszustand untersuchen könnte, dasselbe Resultat geben würden, und dafs man also für alle einfachen Gase im vollkommenen Gaszustand die wahre spec. Wärme = 1 setzen kann. Dann folgt, dafs man für diejenigen zusammengesetzten Gase, welche bei der Verbindung keine Volumenverminderung erleiden, die spec. Wärme auch = 1, ferner für die, deren Volumen sich im

Verhältnisse von 3 : 2 vermindert, die spec. Wärme $= \frac{3}{2}$, und allgemein für die, deren Volumen sich im Verhältnisse von m : n vermindert, die spec. Wärme $= \frac{m}{n}$ zu setzen hat.

Obwohl es sehr leicht ist, die von Regnault für die spec. Wärme bei const. Drucke angeführten Zahlen in der vorher angegebenen Weise umzurechnen, und die spec. Wärmen bei const. Volumen aus denen bei const. Drucke nach den Grundsätzen der mechanischen Wärmetheorie zu berechnen und ebenfalls in den beiden vorher angegebenen Weisen auszudrücken, so glaube ich doch, den Physikern und Chemikern einen Dienst zu erweisen, wenn ich meine Tabelle in der Form, wie ich sie mir gleich nach dem Erscheinen der Regnault'schen Beobachtungszahlen berechnet habe, hier mittheile. Nur die Zahlen der Columne VI habe ich jetzt neu hinzugefügt, und in denen der Columne VII habe ich eine kleine Aenderung vorgenommen. Ich hatte nämlich bei meiner Berechnung, ebenso wie in meinen früheren Abhandlungen, für das Verhältnifs der beiden spec. Wärmen der atmosphärischen Luft die von Dulong angegebene Zahl 1,421 angewandt, während ich jetzt die Zahl 1,410 für genauer halte und danach die früher berechneten Zahlen geändert habe.

Die Bedeutung der Tabelle ist folgende :

Columne I. Die *Namen* der Gase.

Columne II. Die *chemische Zusammensetzung*, und zwar in der Weise ausgedrückt, dafs daraus unmittelbar die bei der Verbindung eingetretene Volumenverminderung zu ersehen ist. Es sind nämlich jedesmal diejenigen Volumina der einfachen Gase angegeben, welche sich verbinden müssen, um *zwei* Volumina des zusammengesetzten Gases zu geben. Dabei ist für Kohlengas das hypothetische Volumen voraus-

gesetzt, wie man es annehmen mufs, um sagen zu können : ein Vol. Kohlengas verbindet sich mit einem Vol. Sauerstoff zu Kohlenoxydgas und mit zwei Vol. Sauerstoff zu Kohlensäure. Wenn hiernach in der Tabelle z. B. Alkohol bezeichnet ist : C_2H_6O, so soll das heifsen : 2 Vol. hypothetisches Kohlengas, 6 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff geben 2 Vol. Alkoholdampf. Bei den fünf letzten Stoffen, welche Phosphor, Arsenik, Kiesel, Zinn und Titan enthalten, habe ich die gewöhnliche chemische Formel ohne Rücksicht auf die Volumenverhältnisse hingesetzt, weil die Volumina der genannten einfachen Körper im Gaszustande theils noch unbekannt, theils mit gewissen noch nicht aufgeklärten Unregelmäfsigkeiten behaftet sind. Beim Schwefeldampf fanden nach den früheren Bestimmungen ähnliche Unregelmäfsigkeiten statt, die aber jetzt bekanntlich durch die Untersuchungen von Sainte-Claire Deville und Troost beseitigt sind, indem diese die Dichtigkeit des Schwefeldampfes bei hohen Temperaturen zu 2,23 fanden, was mit der theoretischen Zahl übereinstimmt.

Columne III. Die *Dichtigkeit* der Gase, und zwar die von Regnault angeführten Zahlen.

Columnen IV und V. Die *spec. Wärme bei constantem Drucke,* in doppelter Weise ausgedrückt. In Col. IV sind die Gase dem Gewichte nach mit Wasser, und in Col. V dem Volumen nach mit atmosphärischer Luft verglichen. Die ersteren Zahlen sind einfach aus der Regnault'schen Tabelle entnommen, die letzteren sind aus den von Regnault für gleiche Volumina angeführten Zahlen dadurch berechnet, dafs diese durch die spec. Wärme der atmosphärischen Luft bei constantem Drucke, nämlich durch 0,2377 dividirt sind*).

*) Unter den von Regnault für gleiche Volumina angeführten Zahlen kommen zwei vor, welche verschieden sind von denen, die man erhält, wenn man die für gleiche Gewichte angeführten

Columnen VI und VII. Die *spec. Wärme bei constantem Volumen*, in doppelter Weise ausgedrückt, indem die Gase wieder dem Gewichte nach mit Wasser und dem Volumen nach mit atmosphärischer Luft verglichen sind. Diese Zahlen sind folgendermafsen berechnet. Die spec. Wärme der atmosphärischen Luft bei constantem Volumen ergiebt sich aus derjenigen bei constantem Drucke durch Division durch 1,410, also :

$$\frac{0{,}2377}{1{,}410} = 0{,}1686.$$

Diese Zahlen 0,2377 und 0,1686 beziehen sich auf eine Gewichtseinheit Luft und haben als Einheit die gewöhnliche Wärmeeinheit. Mit Hülfe derselben kann man auch für andere Gase aus der spec. Wärme bei constantem Drucke diejenige bei constantem Volumen ableiten. Sei γ die spec. Wärme bei constantem Volumen, bezogen auf eine Volumeneinheit Gas und ausgedrückt in gewöhnlichen Wärmeeinheiten, und γ' die in entsprechender Weise bestimmte spec. Wärme bei constantem Drucke, so gilt für diese Gröfsen die in meiner ersten Abhandlung *) abgeleitete Gleichung (11) :

$$\gamma' - \gamma = A \frac{p}{a + t},$$

worin a die Zahl 273 und A das Wärmeäquivalent für die Einheit der Arbeit bedeutet, und t und p die Temperatur und den Druck des Gases darstellen. Die hier an der rechten Seite stehende Gröfse enthält nichts, was von der besonderen Natur des Gases abhängig wäre, und wenn daher alle Gase bei gleicher Temperatur und unter gleichem Drucke betrachtet werden, so mufs die Differenz $\gamma' - \gamma$ für alle gleich sein.

Zahlen mit den von Regnault angegebenen Dichtigkeiten multiplicirt. Beim Brom steht 0,2992 statt 0,2974 und beim Cyanäthyl 0,8293 statt 0,8093. Ich habe die corrigirten Werthe angewandt.

*) Pogg. Ann. LXXIX, 394.

Bezeichnet man daher die für atmosphärische Luft geltenden Werthe von γ und γ' zum Unterschiede mit γ_1 und γ_1', so kann man schreiben :

$$\gamma' - \gamma = \gamma_1' - \gamma_1.$$

Welches Volumen man als Volumeneinheit wählt, hat auf die Gültigkeit dieser Gleichung keinen Einfluſs, man kann also auch dasjenige Volumen wählen, auf welches sich die Regnault'schen Zahlen der spec. Wärmen beziehen, nämlich das Volumen, welches eine Gewichtseinheit atmosphärischer Luft bei der Temperatur und dem Drucke, bei welchen man die Gase betrachten will, einnimmt. In diesem Falle gelten bei der atmosphärischen Luft für die spec. Wärmen der Volumeneinheit dieselben Zahlen, wie für die der Gewichtseinheit, und man erhält somit :

$$\gamma_1' - \gamma_1 = 0{,}2377 - 0{,}1686 = 0{,}0691$$

und demnach geht die vorige Gleichung über in :

$$\gamma' - \gamma = 0{,}0691$$

oder

$$\gamma = \gamma' - 0{,}0691.$$

Mittelst dieser Gleichung kann man die spec. Wärmen bei constantem Volumen berechnen, die dann in entsprechender Weise dargestellt sind, in der Regnault die spec. Wärmen bei constantem Drucke dargestellt hat, nämlich bezogen auf dasjenige Volumen, welches eine Gewichtseinheit atmosphärischer Luft bei gleicher Temperatur und unter gleichem Drucke einnimmt, und ausgedrückt in gewöhnlichen Wärmeeinheiten. Will man hieraus die spec. Wärme für die *Gewichtseinheit* eines Gases haben, so braucht man die gewonnene Zahl nur durch die Dichtigkeit des Gases zu dividiren, und will man die spec. Wärme des Gases, *verglichen mit der eines gleichen Volumens Luft*, haben, so braucht man die gewonnene Zahl nur durch die Zahl 0,1686 zu dividiren. Auf diese Weise sind die Zahlen der Columnen VI und VII

berechnet. Dabei ist aber zu bemerken, dafs die obige allgemeine Gleichung und die darauf beruhende Ableitung der spec. Wärme bei constantem Volumen aus derjenigen bei constantem Drucke nur dann genau ist, wenn man es mit vollkommenen Gasen zu thun hat. Bei anderen Gasen können durch dieses Verfahren Ungenauigkeiten entstehen, die etwa von derselben Gröfse sind, wie die Abweichungen der betreffenden Gase vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze.

Columne VIII. Die theoretisch bestimmte *wahre spec. Wärme* der Gase, verglichen mit der wahren spec. Wärme eines gleichen Volumens von irgend einem einfachen Gase oder von atmosphärischer Luft. Diese Zahlen sind in der oben angegebenen Weise aus der bei der chemischen Verbindung eingetretenen Volumenverminderung berechnet, indem dabei die Voraussetzung gemacht ist, dafs die einzelnen in der Verbindung enthaltenen einfachen Gase im verbundenen Zustande dieselbe wahre spec. Wärme haben, wie im unverbundenen Zustande. Für die fünf letzten Stoffe habe ich keine Zahlen angeführt wegen der schon bei Columne II erwähnten Unsicherheit.

Ueber die Zahlen der Columnen V, VI und VII will ich noch bemerken, dafs ich sie auf vier Stellen berechnet habe, weil Regnault seine Zahlen bis auf so viele Stellen angegeben hat. Ich glaube aber, dafs bei vielen der Gase die Genauigkeit der experimentellen Data nicht grofs genug ist, um auf die letzten Stellen noch einigen Werth legen zu können, und es wäre vielleicht zweckmäfsiger, nur so viele Stellen anzuführen, als wahrscheinlicher Weise zuverlässig sind.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
			Spec. Wärme bei constantem Drucke		Spec. Wärme bei constantem Vol.		
Namen der Gase	Chemische Zusammensetzung	Dichtigkeit	dem Gewicht nach verglichen mit Wasser	dem Vol. nach verglichen mit Luft	dem Gewicht nach verglichen mit Wasser	dem Vol. nach verglichen mit Luft	Wahre sp. Wärme, verglichen mit der wahren spec. Wärme eines einfachen Gases
Atmosphärische Luft		1	0,2377	1	0,1686	1	1
Sauerstoff . . .	O_2	1,1056	0,2182	1,015	0,1557	1,021	1
Stickstoff . . .	N_2	0,9713	0,2440	0,997	0,1729	0,996	1
Wasserstoff . . .	H_2	0,0692	3,4046	0,991	2,406	0,987	1
Chlor	Cl_2	2,440	0,1214	1,246	0,0931	1,348	1
Brom	Br_2	5,39	0,05518	1,259	0,0424	1,365	1
Stickstoffoxyd . .	NO	1,0390	0,2315	1,012	0,1651	1,017	1
Kohlenoxyd . .	CO	0,9674	0,2479	1,009	0,1766	1,013	1
Chlorwasserstoff	HCl	1,2474	0,1845	0,968	0,1291	0,956	1
Stickstoffoxydul .	N_2O	1,5250	0,2238	1,436	0,1785	1,614	1,5
Wasser	H_2O	0,6210	0,4750	1,241	0,3637	1,340	1,5
Schwefelwasserstoff	H_2S	1,1912	0,2423	1,214	0,1843	1,302	1,5
Kohlensäure . .	CO_2	1,5290	0,2164	1,392	0,1712	1,552	1,5
Schweflige Säure	SO_2	2,2470	0,1553	1,468	0,1245	1,659	1,5
Schwefelkohlenstoff	CS_2	2,6325	0,1575	1,744	0,1312	2,049	1,5
Ammoniak . . .	NH_3	0,5894	0,5080	1,260	0,3907	1,366	2
Grubengas . . .	CH_4	0,5527	0,5929	1,379	0,4679	1,534	2,5
Oelbildendes Gas	C_2H_4	0,9672	0,3694	1,503	0,2980	1,709	3
Alkohol	C_2H_6O	1,5890	0,4513	3,017	0,4078	3,844	4,5
Aether	$C_4H_{10}O$	2,5563	0,4810	5,173	0,4540	6,884	7,5
Schwefeläthyl . .	$C_4H_{10}S$	3,1380	0,4005	5,287	0,3785	7,045	7,5
Chloräthyl . . .	C_2H_5Cl	2,2350	0,2737	2,573	0,2428	3,218	4
Bromäthyl . . .	C_2H_5Br	3,7316	0,1816	2,851	0,1631	3,610	4
Cyanäthyl . . .	C_3H_5N	1,9021	0,4255	3,488	0,3892	4,509	4,5
Chloroform*) . .	$CHCl_3$	4,192	0,1568	2,765	0,1403	3,489	2,5
Holländ. Flüssigkeit	$C_2H_4Cl_2$	3,45	0,2293	3,328	0,2093	4,283	4
Essigäther . . .	$C_4H_8O_2$	3,0400	0,4008	5,126	0,3781	6,817	7
Aceton	C_3H_6O	2,0220	0,4125	3,509	0,3783	4,538	5
Benzin	C_6H_6	2,6943	0,3754	4,255	0,3497	5,589	6
Terpentinöl . . .	$C_{10}H_{16}$	4,6978	0,5061	10,003	0,4914	13,693	13
Phosphorchlorür .	PCl_3	4,7445	0,1346	2,687	0,1200	3,378	
Arsenchlorür . .	$AsCl_3$	6,2510	0,1122	2,950	0,1011	3,750	
Kieselchlorid . .	$SiCl_4$	5,86	0,1329	3,276	0,1211	4,210	
Zinnchlorid . . .	$SnCl_4$	9,2	0,0939	3,634	0,0864	4,714	
Titanchlorid . .	$TiCl_4$	6,8360	0,1263	3,632	0,1162	4,711	

*) Für Chloroform giebt Regnault die Dichtigkeit zu 5,30 an, und rechnet mit dieser Zahl, was aber wahrscheinlich nur auf einer zufälligen Verwechselung mit dem Vierfach-Chlorkohlenstoff

Vergleicht man die Zahlen der Col. VII und VIII unter einander, so ist eine gewisse Uebereinstimmung nicht zu verkennen, die zum Theil sehr auffällig ist; aber an mehreren Stellen kommen doch bedeutende Differenzen vor. Diese können zum Theil auf folgenden zwei Umständen beruhen, 1) dafs, wie schon erwähnt wurde, die Art, wie die spec. Wärme bei constantem Volumen aus der bei constantem Drucke berechnet ist, nur für vollkommene Gase *genau* richtig ist, und somit die Zahlen der Col. VII nur in dem Grade genau sein können, als die betreffenden Gase sich dem vollkommenen Gaszustande nähern, 2) dafs selbst dann, wenn die Zahlen der Col. VII die spec. Wärme bei constantem Volumen genau darstellten, diese doch mit den Zahlen der Col. VIII nicht vollständig übereinzustimmen brauchten, weil auch diese Uebereinstimmung wieder den vollkommenen Gaszustand voraussetzt.

Ganz ausreichend sind diese beiden Umstände aber zur Erklärung der Differenzen gewifs nicht. Z. B. beim Grubengas, welches ein permanentes Gas ist, ist die Differenz viel zu grofs. Ob nun diese zu grofsen Differenzen es nothwendig machen, die Voraussetzung trotz der sonstigen Uebereinstimmung als unrichtig zu betrachten, oder ob sie sich nicht vielmehr durch irgend welche Nebenumstände, welche bei der experimentellen Untersuchung von Einflufs gewesen sind und die Beobachtungsresultate unrichtig gemacht haben, erklären lassen, kann für jetzt um so weniger entschieden

---

CCl_4 beruht. Ich habe daher die von Liebig gegebene Zahl 4,192 genommen, und damit aus der für die spec. Wärme bei constantem Drucke, verglichen mit Wasser, von Regnault angeführten Zahl 0,1568 die drei anderen den Columnen V, VI und VII entsprechenden Zahlen berechnet.

werden, als Regnault das Detail seiner Untersuchung noch nicht bekannt gemacht hat.

Zürich, den 5. December 1860.

Bemerkungen zu der vorhergehenden Abhandlung über die spec. Wärme der Gase;

von *H. Buff.*

Die von mir ausgeführten Berechnungen der spec. Wärme zusammengesetzter Gase *) stützen sich auf drei Voraussetzungen.

1) Dafs die Ausdehnungswärme für gleiche Volumserweiterung, wenn man von gleicher Temperatur und gleichem Drucke ausgeht, bei allen ächten Gasen gleich sei.

2) Dafs ihre spec. Wärme bei constantem Volume constant sei.

3) Dafs die spec. Wärme bei constantem Volume durch Ausdehnung oder Verdichtung eines Gases keine Aenderung erleidet, mag nun die Ursache dieser Volumsveränderung eine mechanische oder eine chemische sein.

Clausius sagt nun in der vorstehenden Abhandlung, dafs der erste dieser Sätze, als allgemein geltend, zuerst von ihm ausgesprochen worden sei. Er hat volles Recht dieses zu behaupten, in so weit es die Sache und nicht die Form des Beweises betrifft. Ich bedaure, dafs mir diefs früher entgangen war. Es war mir leider nicht in den Sinn gekommen, als Resultat tiefer mathematischer Forschungen auf-

*) Diese Annalen CXV, 301.

suchen zu sollen, was sich in der jedermann zugänglichen Sprache in wenigen Zeilen leicht verständlich, scharf und allgemein aussprechen liefs.

Aehnlich (könnte ich nun mit Clausius' Worten wiederholen) verhält es sich mit anderen in meinem Aufsatze enthaltenen Schlüssen. — In der That, wer diesen Aufsatz aufmerksam und mit Unbefangenheit liest, dem wird es nicht entgehen können, dafs meine Darstellung, ausgehend von dem ganz elementaren, schon vor Clausius in die Wissenschaft eingeführten Begriffe des mechanischen Wärmeäquivalentes, auch in der weiteren, sich nur auf die Thatsachen stützenden Entwickelung, von Clausius' mathematischen Untersuchungen und deren Resultaten so vollkommen unabhängig bleibt, dafs jene selbst dann würden bestehen können, wenn diese noch gar nicht bekannt wären.

Der zweite der obigen Sätze, dessen Richtigkeit ich aus den angeführten Experimentaluntersuchungen Regnault's folgerte, ergebe sich, so hebt Clausius' ferner hervor, ebenfalls aus den Resultaten der mechanischen Wärmetheorie. Diefs läfst sich nicht in Abrede stellen. Um diesen Satz in der von mir versuchten Weise zur Geltung zu bringen, fehlten gleichwohl die Motive, so lange frühere der Theorie widersprechende Annahmen noch nicht durch die Arbeiten Regnault's widerlegt waren.

Endlich hält Clausius den dritten der oben aufgestellten Sätze nicht genügend von mir begründet. Ich bin damit einverstanden. Auch habe ich den Satz nur als Hypothese ausgesprochen, zu deren Prüfung gerade die berechneten Werthe der spec. Wärmen dienen sollten. Clausius, wie er selbst erklärt, hat ja zu diesem Zwecke ebenfalls kein besseres Hülfsmittel ausfindig zu machen gewufst. Dafs dieser gewandte Mathematiker gleichwohl kein Bedenken trägt, mit Beziehung auf denselben Satz eine Ergänzung zu der von

mir mitgetheilten Tabelle zu geben, betrachte ich als die befriedigendste Anerkennung für die Richtigkeit des von mir angewendeten theoretischen Verfahrens zur Bestimmung der spec. Wärme der Gase.

Ueber die Einführung von Wasserstoff in organische Verbindungen, und die Umwandlung der Salicylsäure in Gallussäure.

(Briefliche Mittheilung von Prof. Kolbe.)

Seit Kurzem bin ich mit einer neuen Versuchsreihe beschäftigt, welche recht interessante Resultate zu geben verspricht. Dieselbe bezweckt die directe Einführung von Wasserstoff in wasserstoffarme organische Verbindungen. Ich bediene mich hierzu mit Erfolg des Natriumamalgams, von welchem ich vor einem Jahre in Gemeinschaft mit Lautemann die zufällige Beobachtung machte, dafs es die Salylsäure bei ihrer Entstehung aus Chlorsalylsäure partiell in eine flüchtige Säure von deutlichem Buttersäuregeruch verwandelt.

Wird festes Natriumamalgam mit einer gesättigten heifsen Lösung von Benzoësäure anhaltend digerirt und die Flüssigkeit durch Salzsäure stets schwach sauer erhalten, so verwandelt sich die Benzoësäure partiell in Bittermandelöl, dessen Geruch gleich im Anfange der Reaction mit grofser Intensität auftritt. In der sauren Flüssigkeit, von welcher das Bittermandelöl abdestillirt ist, schwimmt ein dickes schweres gelbes Oel in reichlicher Menge, von welchem beim Uebersättigen mit Kalilauge der gröfste Theil in Lösung geht. Ein Theil bleibt auch beim Kochen ungelöst und kann nachher durch

Schütteln mit Aether leicht ausgezogen werden. Beim Verdunsten des Aethers scheidet sich die Verbindung zuerst in klaren Oeltropfen aus, welche später krystallinisch erstarren. Dieser in Säure und Kalilauge unlösliche, äufserst wenig flüchtige Körper ist vielleicht ein neues Aldehyd oder gar ein Alkohol.

Die von Kalilauge gelöste ölartige Säure fällt auf Zusatz von Salzsäure in Oeltropfen nieder, welche einen schwachen Buttersäuregeruch besitzen und auch nach längerem Stehen flüssig bleiben. Sie enthält auf die gleiche Kohlenstoffmenge mehr Wasserstoff, als die Benzoësäure. Ich bin eben mit der Reindarstellung und Analyse ihrer Salze beschäftigt.

Aus der Benzoësäure entstehen demnach bei Behandlung mit Natriumamalgam unter den obigen Verhältnissen wenigstens drei Producte : Bittermandelöl, ein indifferentes krystallinisch erstarrendes Oel, und eine ölige, wenig flüchtige Säure, welche letztere hierbei immer in überwiegend gröfster Menge auftritt.

Anders verläuft der Procefs bei Einwirkung des Natriumamalgams auf Benzoësäure in *alkalischer* Lösung. Die Zersetzung erfolgt hier viel langsamer, auch entsteht kein Bittermandelöl, noch jener zweite indifferente Körper; dagegen bilden sich, wie es scheint, mehrere Säuren, muthmafslich von verschiedenem Wasserstoffgehalt, deren eine aufserordentlich stark nach Buttersäure riecht und ebenfalls ölige Beschaffenheit hat.

Ich habe noch die Salicylsäure in saurer Lösung mit Natriumamalgam behandelt und neben anderen Producten salicylige Säure daraus erhalten. In gleicher Richtung beabsichtige ich, die Hauptrepräsentanten verschiedener anderer Körperklassen zu studiren, und hoffe bald ausführlichere Mittheilungen darüber machen zu können.

Es ist Lautemann gelungen, den von Schmitt (diese Annalen CXIV, 110) vermutheten Zusammenhang der Gallussäure und Salicylsäure zu constatiren. Lautemann hat nämlich die Salicylsäure in Dijodsalicylsäure verwandelt und aus letzterer durch Erhitzen mit kohlensaurem Kali Gallussäure erhalten. Die Gallussäure steht hiernach offenbar zur Salicylsäure in gleicher Beziehung, wie die Weinsäure zur Bernsteinsäure, und ist als Dioxysalicylsäure anzusprechen.

Neben der Dijodsalicylsäure hat Lautemann auch die Mono- und Trijodsalicylsäure dargestellt. Die Monojodsalicylsäure erfährt durch kohlensaures Kali eine ähnliche Zersetzung, wahrscheinlich entsteht hierbei Oxysalicylsäure.

Ueber die chemische Constitution des Phillyrins; von *C. Bertagnini* und *S. de Luca.* *)

Die Rinde der *Phillyrea latifolia*, einer in Italien unter dem Namen *Lillatro* bekannten Pflanze, enthält eine krystallisirbare Substanz, das Phillyrin, welche durch einen toskanischen Apotheker, Carboncelli, entdeckt wurde, der die Darstellungsweise derselben und einige ihrer Eigenschaften beschrieb. Die Untersuchung der chemischen Constitution des Phillyrins wurde durch einen von uns, Bertagnini **), begonnen, welcher das Phillyrin als zu den Glucosiden gehörig erkannte und es zu Philligenin und Glucose spaltete. Die vorliegende Mittheilung bildet die Fortsetzung dieser Untersuchung.

*) Compt. rend. LI, 368.

**) Diese Annalen XCII, 109. *D. R.*

Zur Darstellung des Phillyrins behandelt man das Decoct der Phillyrea-Rinde heifs mit gelöschtem Kalk oder sehr fein gepulvertem Bleioxyd und dampft die filtrirte Flüssigkeit ab; wird das concentrirte Filtrat während einiger Tage sich selbst überlassen, so krystallisirt Phillyrin aus, welches sich durch Umkrystallisiren aus Wasser und aus Alkohol rein erhalten läfst. Im reinen Zustand hat es einen kaum merklich bitteren Geschmack; es ist schneeweifs, sehr leicht und geruchlos. Es löst sich kaum in kaltem aber reichlich in siedendem Wasser, und scheidet sich bei dem Erkalten dieser Lösung krystallinisch aus; 1 Th. Phillyrin braucht etwa 1300 Th. Wasser von 9° zur Lösung. In Alkohol ist es leichter löslich, und in heifsem reichlicher als in kaltem; bei 9° lösen 40 Th. Alkohol 1 Th. Phillyrin. In Aether ist diese Substanz nicht löslich.

Die Flüssigkeiten, aus welchen nach wiederholter Concentration und bei längerem Stehen kein Phillyrin mehr auskrystallisirt, enthalten Mannit, welchen man nach den gewöhnlichen Verfahrungsweisen leicht isoliren kann. Die Eigenschaften des so gewonnenen Mannits sind die des krystallisirbaren Bestandtheils der Manna; nämlich schwachzuckeriger Geschmack, Krystallisiren in rhombischen Prismen, Löslichkeit in Wasser und in Alkohol, zwischen 164 und 165° liegender Schmelzpunkt, und eine der Formel $C_6H_7O_6$ entsprechende Zusammensetzung. Die Analyse des aus der Phillyrea-Rinde dargestellten Mannits ergab 39,51 pC. C und 7,7 H; nach der angeführten Formel berechnen sich 39,56 pC. C und 7,7 H.

Das krystallisirte Phillyrin enthält Wasser, welches es nicht nur bei einer noch unter 100° liegenden höheren Temperatur sondern auch bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure oder bei dem Ueberleiten eines Stroms trockner Luft entweichen läfst. Die Menge des von dem Phillyrin

zurückgehaltenen Wassers wechselt je nach der Feuchtigkeit und der Temperatur der Atmosphäre.

Die Zusammensetzung des getrockneten Phillyrins wird durch die Formel $C_{54}H_{34}O_{22}$ ausgedrückt, wie folgende Zahlen darthun :

	berechnet	gefunden		
C_{54}	60,67	60,49	60,51	60,58
H_{34}	6,37	6,37	6,38	6,37
O_{22}	32,96	—	—	—

Bei mäfsiger Temperaturerhöhung wird das Phillyrin nicht verändert, aber bei etwa 160° schmilzt es zu einer leichtbeweglichen farblosen Flüssigkeit; bei etwa 200° färbt sich die Masse schwach röthlich, welche Färbung bei weiterem Erwärmen zunimmt, und bei 250° beginnt Zersetzung unter Entwickelung entzündlicher Gase und brenzlicher Dämpfe; bei etwa 280° bleibt als Rückstand eine voluminöse, leichte, schwer verbrennliche Kohle. Das geschmolzene Phillyrin wird bei dem Erkalten rissig ohne etwas von seiner Durchsichtigkeit zu verlieren; in diesem Zustande ist es nicht geneigt, Feuchtigkeit aus der Atmosphäre leicht zu absorbiren.

Das Phillyrin löst sich in der Kälte vollständig in concentrirter Schwefelsäure, unter Hervorbringung einer violettrothen Färbung. Bei Zutritt von Feuchtigkeit entfärbt sich diese Lösung nach kürzerer oder längerer Zeit unter Ausscheidung einer braunen Substanz; in der Lösung findet sich dann Glucose. Salpetersäure greift das Phillyrin an und es bilden sich, je nach dem Concentrationsgrad der Säure, verschiedene krystallisirbare Producte und Oxalsäure. Chlor und Brom wandeln das Phillyrin zu chlor- und bromhaltigen Producten um, welche leicht krystallisiren.

Das Phillyrin mufs den Glucosiden zugezählt werden, denn es reducirt nicht die Kupfersalze und kommt nach Zusatz von Bierhefe nicht in Gährung, während es diese Eigen-

schaften erlangt, d. h. Glucose liefert, wenn man es im Wasserbade mit verdünnten Säuren behandelt. Es spaltet sich zu Glucose und Phillygenin nicht nur bei Einwirkung von Säuren sondern auch unter den die Milchsäure-Gährung einleitenden Umständen. Durch Synaptase wird diese Spaltung nicht bewirkt. Bei dieser Spaltung giebt 1 Aeq. Phillyrin unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser 1 Aeq. Phillygenin und 1 Aeq. Glucose, entsprechend der Gleichung :

$$\underset{\text{Phillyrin}}{C_{54}H_{34}O_{22}} + H_2O_2 = \underset{\text{Phillygenin}}{C_{42}H_{24}O_{12}} + \underset{\text{Glucose.}}{C_{12}H_{12}O_{12}}$$

Diese Spaltung ist der des Salicins zu Saligenin und Glucose analog :

$$\underset{\text{Salicin}}{C_{26}H_{18}O_{14}} + H_2O_2 = \underset{\text{Saligenin}}{C_{14}H_8O_4} + \underset{\text{Glucose}}{C_{12}H_{12}O_{12}}$$

und bei Vergleichung der Formeln des Phillygenins und des Saligenins findet man die bemerkenswerthe Beziehung, dafs das erstere polymer zu dem letzteren ist und beide dieselbe procentische Zusammensetzung besitzen :

$$C_{42}H_{24}O_{12} = 3\,C_{14}H_8O_4.$$

Die Formel $C_{54}H_{34}O_{22}$ für das Phillyrin wurde abgeleitet aus seiner Elementarzusammensetzung, der bei der Einwirkung von Säuren auftretenden Menge Zucker, der bei der Gährung aus dem Phillyrin, oder bei der Einwirkung von Säuren auf seine alkoholische Lösung, zu erhaltenden Menge Phillygenin, und endlich aus den Analysen der Chlor-, Brom- und Nitro-Substitutionsproducte des Phillyrins und des Phillygenins.

Das Phillygenin erhält man rein, wenn man das Phillyrin den Umständen aussetzt, unter welchen Milchsäure-Gährung eintritt, oder auch wenn man eine alkoholische Lösung von Phillyrin in der Wärme mit schwachen Säuren behandelt. Es ist perlmutterartig weifs, und krystallisirt leicht; es ist fast unlöslich in Wasser; es löst sich in kaltem Alkohol, doch spärlicher als das Phillyrin; in Aether löst es sich sehr

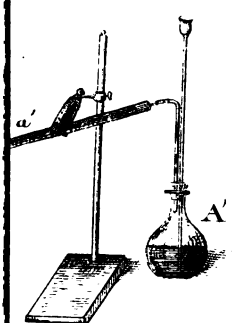
leicht und scheidet sich aus dieser Lösung wieder krystallinisch ab; es schmilzt ohne bemerkliche Veränderung; durch Schwefelsäure wird es amaranthroth gefärbt, durch Salpetersäure lebhaft angegriffen; es löst sich in wässerigem Kali und in wässerigem Ammoniak. Die Formel des Phillygenins $C_{42}H_{24}O_{12}$ wird durch folgende Analysen bestätigt :

	berechnet	gefunden	
C_{42}	67,74	67,65	67,69
H_{24}	6,45	6,46	6,47
O_{12}	25,81	—	—

Durch die Einwirkung des Chlors, des Broms und der Salpetersäure auf das Phillyrin und das Phillygenin wurden folgende Verbindungen erhalten :

Phillyrin	$C_{54}H_{34}O_{22}$
Dichlorophillyrin	$C_{54}H_{32}Cl_2O_{22}$
Dibromophillyrin	$C_{54}H_{32}Br_2O_{22}$
Nitrophillyrin	$C_{54}H_{33}(NO_4)O_{22}$
Dinitrophillyrin	$C_{54}H_{32}(NO_4)_2O_{22}$
Chloronitrophillyrin	$C_{54}H_{32}Cl(NO_4)O_{22}$
Bromonitrophillyrin	$C_{54}H_{32}Br(NO_4)O_{22}$
Phillygenin	$C_{42}H_{24}O_{12}$
Dichlorophillygenin	$C_{42}H_{22}Cl_2O_{12}$
Dibromophillygenin	$C_{42}H_{22}Br_2O_{12}$
Nitrophillygenin	$C_{42}H_{23}(NO_4)O_{12}$
Dinitrophillygenin	$C_{42}H_{22}(NO_4)_2O_{12}$
Chloronitrophillygenin	$C_{42}H_{22}Cl(NO_4)O_{12}$
Bromonitrophillygenin	$C_{42}H_{22}Br(NO_4)O_{12}$.

Ausgegeben den 3. April 1861.



CIE.

ducte;

Notiz *)
– oder
lkaloïd,
könne,
alkaloï-
wurde
ien be-
n, dafs
i, und
gerech-
len wir
in un-
es Al-
selbst-

nöthig
keimen

leich
nisch
Schw
säure
und
$C_{42}H_{1}$

Salpe
folge

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXVIII. Bandes zweites Heft.

Ueber das Solanin und dessen Spaltungsproducte;

von *C. Zwenger* und *A. Kind.*

Schon früher haben wir in einer vorläufigen Notiz *) mitgetheilt, dafs das Solanin beim Kochen mit Salz- oder Schwefelsäure in Traubenzucker und in ein neues Alkaloïd, das wir Solanidin genannt haben, gespalten werden könne, und dafs mithin das Solanin das erste Beispiel eines alkaloïdischen Glucosids darstelle. Einige Monate später wurde unsere Entdeckung von O. Gmelin **) im Allgemeinen bestätigt; nur glaubte dieser Chemiker gefunden zu haben, dafs das Solanin weder eine Base, noch stickstoffhaltig sei, und dafs es defswegen zu den gewöhnlichen Glucosiden gerechnet werden müsse. In Bezug auf diese Frage wollen wir hier gleich vornherein bemerken, dafs, da das Solanin unzweifelhaft, wie wir zeigen werden, den Charakter eines Alkaloïds trägt, die Annahme, dasselbe sei stickstofffrei, selbstverständlich nnr auf einem Irrthum beruhen konnte.

Solanin.

Das Solanin, das wir zu dieser Untersuchung nöthig hatten, war immer von uns selbst aus den Kartoffelkeimen

*) Diese Annalen CIX, 244.

**) Daselbst CX, 167.

nach einer ähnlichen Methode, wie sie zuerst von Reuling*) empfohlen ward, dargestellt. Diese Methode besteht einfach darin, dafs man die frischen zerkleinerten Kartoffelkeime mit schwach schwefelsäurehaltigem Wasser auskocht und die schnell ausgeprefste Flüssigkeit mit Ammoniak in der Wärme, wodurch namentlich die Ausscheidung des Solanins rascher erfolgt, ausfällt. Der entstandene Niederschlag, der vielen phosphorsauren Kalk enthält, wird nach längerem Stehen abfiltrirt und nach dem vollkommenen Trocknen mit kochendem Alkohol ausgezogen. Aus dem heifsen Filtrat krystallisirt dann das Solanin beim Erkalten ziemlich vollständig aus. Durch drei- bis viermaliges Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel erhält man zwar in der Regel das Solanin leicht farblos, aber es kann erst dann nur als chemisch rein betrachtet werden, wenn es in kalter, mäfsig concentrirter Salzsäure vollkommen ohne alle und jede Trübung löslich sich zeigt. Bei der erwähnten Darstellungsmethode tritt nämlich gar leicht eine Spaltung ein und die geringste Verunreinigung mit dem dabei entstehenden neuen Alkaloïd läfst sich auf diese Weise leicht erkennen, weil dessen salzsaure Verbindung in der überschüssig zugesetzten Salzsäure beinahe unlöslich ist. Ferner ist bei dieser Darstellung darauf zu achten, dafs blos frische und nicht zu lang entwickelte Keime angewandt werden, da die Erfahrung lehrt, dafs nur die kürzeren Keime die gröfste Ausbeute geben, und dafs bei der leicht eintretenden Fäulnifs derselben das Solanin selbst eine vollkommene Zerlegung erfährt.

Das Solanin ist in kaltem Alkohol nur wenig, in kochendem dagegen leichter löslich. Es krystallisirt aus der heifsen concentrirten Lösung beim Erkalten in äufserst feinen, farblosen seideglänzenden Nadeln, die unter dem Mikroscope als

*) Diese Annalen XXX, 225.

rechtwinkelige vierseitige Prismen erscheinen. Eine kalt dargestellte weingeistige Lösung des reinen Solanins liefert beim Verdunsten keine amorphe Masse, wie Wackenroder angiebt, sondern scheidet dieselben feinen Nadeln aus. In Wasser und Aether ist das Solanin beinahe unlöslich. Aus einer wässerigen Lösung seiner Salze wird es durch Alkalien und Ammoniak als ein weifser gelatinöser Niederschlag nach einiger Zeit vollständig ausgeschieden, der an der Luft zu einer durchscheinenden hornartigen Masse austrocknet.

Das krystallisirte Solanin schmeckt schwach bitter und etwas brennend, schmilzt erst, indem es schon früher seine weifse Farbe verliert, bei etwa 235° C. zu einer gelblich gefärbten Masse, die beim Erkalten amorph erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen tritt Zersetzung ein, es zeigt sich der Geruch nach verbranntem Zucker und es bildet sich in geschlossenen Räumen, namentlich im Anfang, ein krystallinisches Sublimat von Solanidin. An der Luft verbrennt es bei höherer Temperatur mit stark rufsender Flamme, unter Zurücklassung einer porösen, bei stärkerer Hitze leicht verbrennlichen Kohle. Bei der rasch ausgeführten trockenen Destillation liefert das Solanin eine saure, zum gröfsten Theile zäh- und dickflüssige Masse, die neben anderen empyreumatischen Producten vorzugsweise Solanidin gelöst enthält, das aus der weingeistigen Lösung durch Ammoniak leicht gefällt werden kann. Das Solanin wird auch bei längerem Kochen mit Kalilauge nicht zersetzt; salpetersaures Silberoxyd und Goldchlorid werden beim Erhitzen reducirt, dagegen erfährt eine alkalische Kupferoxydlösung beim Kochen keine Veränderung. Das reine Solanin reagirt aufserordenlich schwach alkalisch; diese Reaction läfst sich nur dann sicher erkennen, wenn man eine warme alkoholische Lösung desselben wiederholt auf einem schwach gerötheten Lackmuspapier verdunsten läfst, wodurch eine bläuliche Färbung hervorgerufen wird. In wässerigen

Säuren löst es sich mit Leichtigkeit und bildet damit neutrale und nach Umständen auch saure Salze, die gewöhnlich aber nur im amorphen Zustande gewonnen werden können. Die neutralen Solaninsalze reagiren alle schwach sauer, besitzen einen bitteren und stark brennenden Geschmack, lösen sich leicht in Alkohol, woraus sie sich meistens in farblos-durchsichtigen gallertartigen Massen beim Verdunsten auszuscheiden pflegen, und sind beinahe unlöslich in Aether. Von sehr wenig Wasser werden sie leicht aufgelöst, bei mehr Wasser tritt jedoch fast immer, namentlich beim Erwärmen, Zersetzung ein; es scheidet sich ein weifser, flockiger, aus reinem Solanin bestehender Niederschlag aus, der mitunter beim Erkalten sich wieder löst. Das saure schwefelsaure Solanin, das einzige saure Salz das uns darzustellen gelungen ist, bleibt dagegen auch beim Kochen unverändert.

Von concentrirter Salpetersäure wird das Solanin in der Kälte zu einer farblosen Flüssigkeit mit Leichtigkeit gelöst; schon nach kurzer Zeit nimmt aber die nicht zu verdünnte Lösung eine prachtvolle bläulichrothe Färbung an, die aber bald wieder unter Ausscheidung eines braunen harzartigen Körpers verschwindet. In der Wärme tritt unter heftiger Entwicklung von salpetrigsauren Dämpfen eine rasche Zersetzung des Solanins ein, die Flüssigkeit färbt sich gelb und es scheiden sich nach längerem Stehen weifse Krystalle aus.

Durch überschüssige verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure erfährt das Solanin aufserordentlich leicht beim Erwärmen oder Kochen eine Spaltung; das gebildete Solanidinsalz, das in verdünnten Säuren kaum löslich ist, scheidet sich meistens krystallinisch aus, während der Zucker in Lösung bleibt; ja diese Spaltung tritt schon, wenn diese Säuren eine gewisse Concentration besitzen, bei gewöhnlicher Temperatur ein, so dafs eine vollkommen klare, in der Kälte dargestellte schwefel- oder salzsaure Lösung des Solanins nach einigem

Stehen einen voluminösen gelblich gefärbten Niederschlag ausscheidet, der aber keine Solanidinverbindung mehr enthält, sondern die Salze zweier neuen Alkaloïde, die durch die Einwirkung der concentrirten Säuren auf das vorher frei gewordene Solanidin entstanden sind. Auch in diesem Fall findet sich in der darüber stehenden Lösung Zucker. Bei der letzten Zersetzung bemerkt man, namentlich wenn Schwefelsäure angewandt wurde, dafs die Flüssigkeit im Anfang sich schön roth und später gelblich färbt. Die starken organischen Säuren, z. B. Oxalsäure, bringen im Ueberschufs angewandt beim Eindampfen auf dem Wasserbade gleichfalls eine Spaltung hervor, während die schwächeren und flüchtigeren Säuren, z. B. Essigsäure, unter diesen Umständen eine solche Zersetzung nicht bewirken. Diese leichte Zersetzbarkeit des Solanins ist auch die Ursache, dafs nur dann die Verbindungen des Solanins mit stärkeren Säuren durch Verdunsten oder Eindampfen unzersetzt gewonnen werden können, wenn jeder Ueberschufs an freier Säure vollkommen vermieden ist. In manchen Fällen lassen sich defswegen die Solaninsalze zweckmäfsiger aus den betreffenden sauren weingeistigen Lösungen durch Niederschlagen mit Aether gewinnen.

Um den Stickstoffgehalt des Solanins, über dessen Anwesenheit wir niemals Zweifel hegen konnten, sicher nachzuweisen, wurde eine gröfsere Quantität (ungefähr zwei Gramme) in einer langen Röhre mit Natronkalk verbrannt und die vorgelegte Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft. Der gewonnene Rückstand, der durch wiederholtes Lösen in Wasser und Eindampfen gereinigt worden war, lieferte bei der Sublimation zwischen zwei Uhrgläsern chemisch reinen Salmiak. Durch diese Thatsache wird die Anwesenheit des Stickstoffs im Solanin positiv bewiesen, denn der Einwurf, dafs die verhältnifsmäfsig geringe Menge des gefundenen Salmiaks von anhängendem Ammoniak u. s. w.

herrühren könne, wird wohl am besten durch die später mitzutheilenden Stickstoffbestimmungen des Solanins und dessen Salze, und namentlich auch durch die Analysen des Solanidins, das natürlicherweise mehr Stickstoff enthalten mufste und bei dessen Darstellung die Anwendung von Ammoniak vollkommen vermieden ward, widerlegt.

I. 0,3287 Grm. über Schwefelsäure unter der Luftpumpe getrocknetes Solanin gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,7282 Grm. Kohlensäure und 0,2512 Grm. Wasser.
0,5138 Grm. Solanin gaben mit Natronkalk geglüht 0,0474 Grm. Platin.

II. 0,2502 Grm. Substanz gaben 0,5524 Grm. Kohlensäure und 0,1895 Grm. Wasser.
0,4256 Grm. Substanz gaben mit Natronkalk geglüht 0,0426 Grm. Platin.

III. 0,276 Grm. Substanz gaben 0,6042 Grm. Kohlensäure und 0,208 Grm. Wasser.

IV. 0,2704 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt 0,595 Grm. Kohlensäure und 0,2059 Grm. Wasser.

V. 0,2109 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt 0,4619 Grm. Kohlensäure und 0,1573 Grm. Wasser.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	60,40	60,19	59,72	60,02	59,73
Wasserstoff	8,48	8,41	8,37	8,45	8,27
Stickstoff	1,31	1,42	—	—	—
Sauerstoff	29,81	29,98	—	—	—
	100,00	100,00.			

Daraus läfst sich die Formel $C_{86}H_{70}NO_{32}$ berechnen, welche in 100 Theilen giebt :

		berechnet		im Mittel
86 Aeq.	Kohlenstoff	516	60,28	60,01
70 „	Wasserstoff	70	8,17	8,40
1 „	Stickstoff	14	1,63	1,37
32 „	Sauerstoff	256	29,92	30,22
		856	100,00.	

O. Gmelin fand bei seinen Analysen des Solanins ungefähr 2 bis 3 pC. Kohlenstoff und 0,5 bis 0,6 pC. Wasserstoff

mehr, als vorstehender Formel entsprechend ist. Der Grund dieser bedeutenden Differenz liegt wahrscheinlich in der Verunreinigung des von ihm angewandten Solanins mit Solanidin, auf welche Thatsache wir schon oben Gelegenheit hatten aufmerksam zu machen. Dieses Spaltungsproduct enthält nämlich, wie wir weiter unten zeigen werden, 81 pC. Kohlenstoff und 10,8 pC. Wasserstoff, und es reicht defswegen eine geringe Beimengung schon hin, um eine entsprechende Erhöhung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes zu veranlassen.

Salzsaures Solanin. — Um das salzsaure Solanin darzustellen, wurde Solanin in Weingeist unter Zusatz von etwas überschüssiger Salzsäure gelöst und die erhaltene Lösung durch Aether gefällt. Durch wiederholtes Lösen des Niederschlags in Weingeist und Fällen mit Aether entfernte man die stets anhaftende überschüssige Salzsäure. Der ausgeschiedene gelatinöse Niederschlag, der sich nur feucht bequem vom Filter abnehmen läfst, trocknet an der Luft zu einer farblos-durchsichtigen gummiartigen Masse ein, die beim Zerreiben ein rein weifses Pulver liefert. Das durch Sättigen von Salzsäure mit überschüssigem Solanin gewonnene Salz zeigte beim Verdunsten gleichfalls keine Spur von Krystallisation. Das salzsaure Solanin besitzt die schon oben beschriebenen allgemeinen Eigenschaften der Solaninsalze, nur dafs es von überschüssig zugesetztem Wasser nicht immer, und selbst beim Kochen nur schwer, eine Zerlegung erfährt. Es ist in dieser Beziehung das beständigste unter allen neutralen Salzen des Solanins.

0,1778 Grm. unter der Luftpumpe getrocknetes Salz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,3776 Grm. Kohlensäure und 0,1343 Grm. Wasser.

0,5271 Grm. Substanz gaben mit Natronkalk geglüht 0,0481 Grm. Platin.

0,6887 Grm. Substanz gaben 0,1060 Grm. Chlorsilber.

Daraus läfst sich die Formel $C_{36}H_{70}NO_{32}$, ClH berechnen, welche in 100 Theilen giebt :

		berechnet		gefunden
86 Aeq.	Kohlenstoff	516	57,81	57,86
71 „	Wasserstoff	71	7,95	8,39
1 „	Stickstoff	14	1,56	1,30
32 „	Sauerstoff	256	28,71	28,35
1 „	Chlor	35,5	3,97	4,10
		892,5	100,00	100,00.

Saures schwefelsaures Solanin. — Löst man Solanin in Weingeist unter Zusatz von etwas überschüssiger Schwefelsäure, so erhält man beim Fällen mit Aether stets das saure schwefelsaure Solanin als eine gallertartige weifse Masse ausgeschieden. Die abfiltrirte Verbindung mufs zum Zweck der Reinigung mehrmals in Weingeist gelöst und mit Aether gefällt werden. Sie stellt getrocknet eine amorphe, durchsichtige, stark sauer reagirende Masse dar, die sich leicht in Wasser löst und weder beim anhaltenden Kochen noch beim Eindampfen eine Zersetzung erleidet.

I. 0,1580 Grm. unter der Luftpumpe getrocknete Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,3121 Grm. Kohlensäure und 0,1143 Grm. Wasser.

II. 0,4507 Grm. Substanz gaben 0,1156 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 0,2126 Grm. Substanz von anderer Darstellung gaben 0,0543 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Resultate geben in 100 Theilen :

	Berechnet nach der Formel $C_{36}H_{70}NO_{32}$, 2 HO, 2 SO_3	I.	II.	III.
Kohlenstoff	54,08	53,68	—	—
Wasserstoff	7,54	8,00	—	—
Stickstoff	1,47	—	—	—
Sauerstoff	28,53	—	—	—
Schwefelsäure	8,38	—	8,80	8,76
	100,00.			

Neutrales schwefelsaures Solanin. — Dieses Salz wurde aus dem sauren schwefelsauren Solanin durch Auflösen des-

selben in kaltem Wasser unter Zusatz von überschüssigem Solanin dargestellt. Beim Verdunsten unter der Luftpumpe erhielt man eine farblose, durchsichtige, gummiartige Masse, die schwach sauer reagirte und durch überschüssiges Wasser unter Ausscheidung von Solanin leicht zerlegt ward.

0,1949 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,4084 Grm. Kohlensäure und 0,1435 Grm. Wasser.

0,2021 Grm. Substanz gaben mit Natronkalk geglüht 0,0182 Grm. Platin.

0,2651 Grm. Substanz gaben 0,361 Grm. schwefelsauren Baryt.

Daraus läfst sich die Formel $C_{86}H_{70}NO_{32}$, HO, SO_3 berechnen, welche in 100 Theilen giebt :

		berechnet		gefunden
86 Aeq.	Kohlenstoff	516	57,01	57,13
71 „	Wasserstoff	71	7,85	8,16
1 „	Stickstoff	14	1,54	1,27
33 „	Sauerstoff	264	29,18	28,77
1 „	Schwefelsäure	40	4,42	4,67
		905	100,00	100,00.

Salzsaures Solanin mit Platinchlorid. — Zum Zweck der Darstellung dieses Doppelsalzes wurde Solanin in Weingeist unter Zusatz von freier Salzsäure gelöst, sodann Platinchlorid im Ueberschufs zugesetzt und die gebildete Doppelverbindung nach einiger Zeit durch Aether gefällt. Es ist wesentlich nothwendig, dafs der erhaltene voluminöse Niederschlag durch wenigstens viermaliges wiederholtes Lösen in Weingeist uud Fällen mit Aether gereinigt werde, weil nur auf diese Weise das hartnäckig anhaftende überschüssige Platinchlorid vollkommen entfernt werden kann. Diese Verbindung scheidet sich beim Fällen mit Aether als ein flockiger, nur schwach gelblich gefärbter Niederschlag aus, der aber, je mehr er austrocknet, eine um so intensivere gelbe Färbung annimmt. Das unter der Luftpumpe getrocknete Doppelsalz stellt eine gelb gefärbte, durchsichtige, amorphe spröde Masse dar,

deren Pulver im hohen Grade hygroscopisch ist. Die Verbindung reagirt schwach sauer, löst sich ohne Zersetzung, indem sie vorher weich und harzartig wird, leicht in kochendem Wasser und noch leichter in Weingeist, und scheidet sich beim Verdunsten dieser Lösungen in amorphem Zustande wieder aus.

I. 0,2971 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,5243 Grm. Kohlensäure und 0,1939 Grm. Wasser.

0,2707 Grm. Substanz gaben mit Natronkalk geglüht 0,0241 Grm. Platin.

0,2207 Grm. Substanz hinterliefsen beim Glühen 0,0206 Grm. Platin.

II. 0,1972 Grm. Substanz von einer anderen Darstellung hinterliefsen beim Glühen 0,187 Grm. Platin.

Daraus berechnet sich die Formel $C_{86}H_{70}NO_{32}$, $ClH + PtCl_2$, welche in 100 Theilen giebt :

			berechnet		gefunden I.	gefunden II.
86	Aeq.	Kohlenstoff	516	48,57	48,10	—
71	„	Wasserstoff	71	6,68	7,25	—
1	„	Stickstoff	14	1,31	1,26	—
32	„	Sauerstoff	256	24,12	—	—
3	„	Chlor	106,5	10,02	—	—
1	„	Platin	98,7	9,30	9,33	9,48
			1062,2	100,00.		

Oxalsaures Solanin. — Solanin wurde im Ueberschufs längere Zeit mit wässeriger Oxalsäure in Berührung gebracht und die erhaltene Lösung unter der Luftpumpe verdunstet. Es schieden sich weifse harte krystallinische Krusten aus, die unter dem Mikroscop feine kleine Nadeln erkennen liefsen. Das krystallisirte oxalsaure Solanin enthält Krystallwasser, das bei 100° C. entweicht, ist leicht in kaltem Wasser löslich und wird auch durch überschüssig zugesetztes Wasser nicht zerlegt, aber beim Kochen scheidet sich Solanin aus, das beim Erkalten gewöhnlich wieder, wenn die Flüssigkeit nicht zu verdünnt war, gelöst wird.

0,704 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes gaben nach dem Fällen mit Chlorcalcium beim Glühen 0,0427 Grm. kohlensauren Kalk.

Daraus berechnet sich die Formel $2\,(C_{86}H_{70}NO_{32})$, $2HO$, C_4O_6, welche in 100 Theilen giebt :

		berechnet		gefunden
2 Aeq.	Solanin	1712	95,00	—
2 „	Wasser	18	1,00	—
1 „	Oxalsäure	72	4,00	4,36
		1802	100,00.	

Die Krystalle von oxalsaurem Solanin sind in der Regel mit amorphem, wahrscheinlich wasserfreiem Salz gemengt und aus diesem Grunde erhielten wir bei der Bestimmung des bei 100° C. eintretenden Wasserverlustes keine übereinstimmenden Resultate. Nur eine Analyse wollen wir hier anführen, weil das betreffende Salz beinahe vollkommen krystallinisch erschien und weil es auch den gröfsten Wasserverlust bei der Bestimmung zeigte.

1,0184 Grm. unter der Luftpumpe getrocknetes wasserhaltiges oxalsaures Solanin verloren bei 100° C. 0,0628 Grm. Wasser, = 6,16 pC.

Das wasserhaltige oxalsaure Solanin hätte demnach 14 Aeq. Wasser verloren, denn die Formel $2\,(C_{86}H_{70}NO_{32})$, $2HO$, C_4O_6 + 14 aq. verlangt 6,53 pC. Wasser.

Essigsaures Solanin. — In Essigsäure ist das Solanin zwar leicht löslich, aber diese Verbindung hat so wenig Bestand, dafs eine in der Kälte mit Solanin vollständig gesättigte Lösung beim Verdunsten an der Luft stets Essigsäure entweichen läfst. Der farblos durchsichtige gummiartige Rückstand wird in Folge dessen nur theilweise von Wasser wieder aufgelöst. Beim Eindampfen einer Lösung dieses Salzes auf dem Wasserbade bleibt, wenn das Erhitzen unter wiederholtem Zusatz von Wasser lange genug fortgesetzt wurde, reines Solanin zurück. Auch aus einer alkoholischen Lösung des essigsauren Solanins wird durch Aether gleichfalls reines

Solanin, mitunter sogar krystallinisch ausgeschieden. Dieses Salz kann demnach in festem Zustand nicht unzersetzt erhalten werden.

Obgleich das Solanin in der Regel amorphe, durch Wasser leicht zerlegbare Salze liefert, so besitzt es doch, wie diese Untersuchung zeigt, den Charakter eines ächten, wenn auch schwachen Alkaloïds; es reagirt alkalisch, bildet mit starken Säuren neutrale und saure Salze von constanter Zusammensetzung und geht mit Platinchlorid eine Doppelverbindung ein, lauter Eigenschaften also, die über die chemische Natur dieses Körpers jeden Zweifel beseitigen müssen.

Solanidin.

Die Darstellung des Solanidins gelingt leicht, wenn man Solanin in sehr verdünnter überschüssiger Schwefelsäure löst und die Lösung so lange kocht, bis die Flüssigkeit eine gelbliche Färbung angenommen hat und sich zu trüben anfängt. Beim Erkalten scheidet sich das schwefelsaure Solanidin zum gröfsten Theil aus der sauren Flüssigkeit als ein weifses krystallinisches Pulver aus. Erhitzt man über diesen Punkt hinaus, so wird das schwefelsaure Solanidin als eine in der Wärme weiche harzartige Masse ausgeschieden, die aber beim Uebergiefsen mit kaltem Wasser nach einigem Stehen gewöhnlich wieder krystallinisch wird. Die abfiltrirten und mit nur wenig Wasser ausgewaschenen Krystalle werden in etwas verdünntem Alkohol gelöst und durch kohlensauren Baryt in der Wärme zerlegt, während die von den Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit in der Weise, wie wir später anführen werden, zur Darstellung des gebildeten Zuckers benutzt werden kann. Der mit Wasser ausgewaschene, durch kohlensauren Baryt hervorgebrachte Niederschlag, der alles Solanidin im freien Zustande neben schwefelsaurem und unzersetztem kohlensaurem Baryt enthält, wird an der Luft getrocknet und mit

absolutem Alkohol ausgekocht. Die heifs filtrirte Flüssigkeit scheidet beim Erkalten das Solanidin in weifsen, scheinbar reinen, undeutlichen Krystallen aus. Beim Verdunsten der gelblich gefärbten Mutterlauge lassen sich noch weitere aber viel unreinere Krystalle gewinnen. Um die ausgeschiedenen Krystalle chemisch rein zu erhalten, müssen sie in kaltem Aether gelöst und die erhaltene Lösung dem vollkommenen Verdunsten ausgesetzt werden. Bleibt beim Lösen in Aether ein Rückstand, wie es gewöhnlich geschieht, so ist dieser unzersetztes Solanin, das, wie schon erwähnt, in Aether unlöslich ist. Beim Verdunsten der gewonnenen ätherischen Lösung in einer tiefen Schale scheiden sich in der Mitte des Gefäfses die reineren und weifseren Krystalle aus, während die an der Wandung in die Höhe sich ziehenden Krystalle am Rande eine gelbe Färbung zeigen, die um so intensiver ist, je unreiner die angewandten Krystalle waren. Die reinen Krystalle werden auf mechanischem Wege von den unreinen getrennt und dieselben, wenn es nöthig sein sollte, durch Wiederholen desselben Verfahrens so lange umkrystallisirt, bis sie blendend weifs erscheinen. Nur auf diese Weise gelingt es, das Solanidin aus dem schwefelsauren Salz ohne Anwendung von Ammoniak chemisch rein zu erhalten, und alle in vorliegender Abhandlung angeführten Analysen dieses Alkaloïds wurden mit einem nach dieser Methode dargestellten Solanidin ausgeführt.

Uebrigens kann man das Solanidin viel vortheilhafter und bequemer darstellen, wenn man Solanin statt mit Schwefelsäure mit verdünnter Salzsäure spaltet, weil das salzsaure Solanidin, das in verdünnter Salzsäure und in Wasser kaum löslich ist, sich rascher und vollständiger ausscheidet und auch ohne erheblichen Verlust ausgewaschen werden kann. Die gewonnenen Krystalle, die sich durch Lösen in Weingeist und nachherigen Zusatz von Aether leicht umkrystalli-

siren lassen, können auf diesem Wege in ziemlich reinem Zustand erhalten werden. Durch Fällen der in verdünntem Weingeist gelösten Verbindung mit Ammoniak erhält man dann das Solanidin als einen weifsen gelatinösen Niederschlag ausgeschieden, der erst aus Alkohol und zuletzt aus Aether umkrystallisirt werden mufs.

Das Solanidin löst sich in der Wärme leicht in Alkohol, um so leichter, je concentrirter er ist; noch leichter ist es selbst in kaltem Aether löslich, während kochendes Wasser nur sehr geringe Mengen davon aufnimmt. Es krystallisirt aus der ätherischen oder weingeistigen Lösung in sehr feinen langen farblosen Nadeln, die in ganz reinem Zustand einen ausgezeichneten Seidenglanz besitzen. Bei sehr langsamem Verdunsten einer concentrirten ätherischen Lösung erhält man es mitunter in derberen und ausgebildeteren Krystallen ausgeschieden, die unter der Loupe vierseitige Prismen darstellen. Eine alkoholische Lösung des Solanidins schmeckt bitter und etwas adstringirend, dagegen zeigt es in fester Form, da es sich nur wenig löst, einen kaum bitterlichen Geschmack. Beim Erhitzen auf 100° C. bleibt es, wenn es rein war, vollkommen unverändert, während das unreine Solanidin, wie es O. Gmelin in Händen hatte, sich gelblich oder bräunlich färbt. Bei raschem Erhitzen schmilzt es bei einer Temperatur, die über 200° C. liegt, zu einer schwach gelblich gefärbten Masse, die beim Erkalten wieder vollkommen strahlig-krystallinisch erstarrt. Während des Schmelzens zeigt es eine grofse Neigung sich an den Wänden des Gefäfses in die Höhe zu ziehen. Ueber den Schmelzpunkt hinaus schnell erhitzt sublimirt es leicht, namentlich wenn Luftwechsel stattfindet, unter Zurücklassung eines sehr geringen kohligen Rückstandes. Bei langsamem Erhitzen bis zum Schmelzpunkt tritt dagegen schon vor dem Schmelzen, indem es sich erst gelblich und dann röthlich färbt, eine

partielle Zersetzung ein. Es ist dieses auch der Grund, warum der Schmelzpunkt nicht genau bestimmt werden konnte.

Das Solanidin erleidet bei anhaltendem Kochen mit concentrirter Kalilauge keine Veränderung. Weder salpetersaures Silberoxyd, noch Goldchlorid, noch eine alkalische Kupferoxydlösung werden durch Solanidin reducirt. Aus den Lösungen seiner Salze wird es durch Alkalien und Ammoniak als ein weifser gelatinöser Niederschlag vollständig ausgeschieden, der an der Luft zu einer weifsen leicht zerreiblichen Masse austrocknet.

Durch concentrirte Salpetersäure wird das Solanidin in der Kälte nach und nach in eine rosenrothe ölartige Flüssigkeit verwandelt, die beim Erhitzen unter heftiger Oxydation zersetzt und aufgelöst wird.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Solanidin alsbald roth gefärbt und allmälig zu einer dunkelrothen Flüssigkeit gelöst, die aber dann, wie wir schon beim Solanin erwähnt haben, kein schwefelsaures Solanidin mehr gelöst enthält, sondern die Salze zweier neuen Alkaloïde, die durch die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure entstanden sind und durch Zusatz von Wasser ausgefällt werden können. Ist die Schwefelsäure, die man auf Solanidin hat einwirken lassen, etwas weniger concentrirt gewesen, so scheidet sich nach längerem Stehen gewöhnlich von selbst ein gelblich gefärbter Niederschlag aus, der dieselben Verbindungen enthält Durch noch verdünntere überschüssige Schwefelsäure wird das Solanidin, namentlich wenn man etwas Alkohol zugesetzt hat, um das gebildete schwefelsaure Solanidin leichter in Lösung zu bringen, zwar zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst, die aber nach kürzerem oder längerem Stehen eine bläulichrothe, bald wieder verschwindende Färbung annimmt. Das Solanin zeigt, wie wir oben erwähnt haben, ganz ähnliche Erscheinungen, weil dorten durch den Einflufs der freien

Säure eine Spaltung desselben und die Bildung von Solanidin vorhergegangen war. Durch die letzterwähnte Reaction, die nach einiger Zeit sicher eintritt, lassen sich übrigens noch sehr geringe Quantitäten von Solanidin entdecken.

Das Solanidin reagirt etwas stärker alkalisch wie das Solanin und bildet mit den Säuren neutrale und saure Salze, die in der Regel leicht krystallisirt erhalten werden können. Die neutralen Salze reagiren kaum oder doch nur schwach sauer, schmecken stark bitter und adstringirend und zeichnen sich durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser und Säuren aus.

I. 0,1638 Grm. unter der Luftpumpe getrocknetes Solanidin gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,4861 Grm. Kohlensäure und 0,1645 Grm. Wasser.

0,1794 Grm. Substanz gaben mit Natronkalk verbrannt 0,0485 Grm. Platin.

II. 0,1944 Grm. Substanz gaben 0,5778 Grm. Kohlensäure und 0,1940 Grm. Wasser.

0,1891 Grm. Substanz gaben mit Natronkalk verbrannt 0,050 Grm. Platin.

III. 0,1660 Grm. Substanz gaben 0,4918 Grm. Kohlensäure und 0,1676 Grm. Wasser.

Aus diesen Resultaten läfst sich die Formel $C_{50}H_{40}NO_2$ berechnen, die in 100 Theilen giebt :

		berechnet		gefunden		
				I.	II.	III.
50 Aeq.	Kohlenstoff	300	81,08	80,93	81,05	80,78
40 „	Wasserstoff	40	10,81	11,15	11,09	11,21
1 „	Stickstoff	14	3,78	3,83	3,75	—
2 „	Sauerstoff	16	4,33	4,09	4,11	—
		370	100,00	100,00	100,00.	

Salzsaures Solanidin. — Das salzsaure Solanidin läfst sich leicht gewinnen, wenn man Solanidin in Weingeist unter Zusatz von etwas überschüssiger Salzsäure löst und dann so lange Aether hinzusetzt, bis die Flüssigkeit eine Trübung zeigt. Das Salz scheidet sich nach einiger Zeit an den Wänden des Gefäfses krystallinisch aus. Durch Lösen der

gewonnenen Krystalle in Weingeist und langsames Verdunsten desselben erhält man das salzsaure Solanidin in rhombischen Säulen mit Endfläche und brachydomatischer Zuschärfäng ausgeschieden. Es löst sich beinahe gar nicht in Aether, nur sehr wenig in Wasser und freier Salzsäure, aber leicht in Alkohol. Es schmilzt erst bei sehr hoher Temperatur, aber schon lange vor dem Schmelzen verflüchtigt es sich ohne Zersetzung in weifsen schweren Dämpfen, die sich an den kälteren Theilen des Gefäfses zu Krystallen verdichten.

0,1818 Grm. des bei 100° C. getrockneten salzsauren Solanidins gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,4914 Grm. Kohlensäure und 0,1651 Grm. Wasser.

0,2555 Grm. Substanz gaben mit Natronkalk verbrannt 0,0587 Platin.

0,334 Grm. Substanz gaben 0,1192 Grm. Chlorsilber.

Daraus berechnet sich die Formel $C_{50}H_{40}NO_2$, ClH, die in 100 Theilen giebt :

		berechnet		gefunden
50 Aeq.	Kohlenstoff	300	73,80	73,68
41 „	Wasserstoff	41	10,08	10,09
1 „	Stickstoff	14	3,44	3,25
1 „	Chlor	35,5	8,73	8,82
2 „	Sauerstoff	16	3,95	4,16
		406,5	100,00	100,00.

Da aus unreinem salzsaurem Solanidin sehr leicht das reine Salz durch Umkrystallisiren gewonnen werden kann, so gelang es auch O. Gmelin, diese Verbindung in reinem Zustand darzustellen und in Folge dessen bei den Analysen die richtigen Zahlen zu erhalten.

O. Gmelin fand nämlich in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	73,78	73,86	—	—	—
Wasserstoff	10,14	10,22	—	—	—
Chlor	—	—	8,52	8,31	8,70

Mit einem Blick überzeugt man sich, dafs diese Resultate der von uns aufgestellten Formel genau entsprechend sind.

Salpetersaures Solanidin. — Dieses Salz wurde in analoger Weise wie das salzsaure Solanidin dargestellt. Beim Zusatz von Aether zu der schwach salpetersauren Lösung des Solanidins in Weingeist schieden sich nach einigem Stehen ausgezeichnet schöne, büschelförmig gruppirte, nadelförmige Säulen aus, die kaum sauer reagirten, leicht in Weingeist aber nur wenig in kaltem Wasser löslich waren und durch kochendes Wasser unter Ausscheidung von Solanidin eine Zersetzung erfuhren.

Schwefelsaures Solanidin. — Löst man Solanidin in etwas überschüssigem schwefelsäurehaltigem Wasser unter Zusatz von wenig Alkohol auf, so scheidet sich bei langsamem Verdunsten des Weingeistes ein saures Salz aus, das je nach der Concentration entweder feine seideglänzende Nadeln, oder ein krystallinisches Pulver darstellt. Das durch Umkrystallisiren gereinigte Salz reagirt stark sauer, ist in Alkohol sehr leicht, aber weniger leicht in Wasser löslich, und trocknet an der Luft unter Verlust seines Krystallwassers zu einer amorphen durchscheinenden Masse ein, die beim Uebergiefsen mit Wasser von Neuem krystallinisch wird. Aus seiner wässerigen Lösung wird es durch concentrirtere Schwefelsäure als ein weifser Niederschlag ausgefällt, der bei schwachem Erwärmen zusammenballt, weich und harzartig wird und durch kaltes Wasser wieder in den krystallisirten Zustand übergeführt werden kann. Das Verhalten dieses Salzes zu freier Schwefelsäure und zu Wasser erklärt die bei der Spaltung des Solanins durch Schwefelsäure beobachteten Erscheinungen.

Das Solanidin scheint eine besondere Neigung zu besitzen, mit Schwefelsäure zunächst ein saures Salz zu bilden, das sich dann seinerseits mit neutralem Salz in wechselnden Verhältnissen vereinigt. Bringt man z. B. zu verdünnter Schwefelsäure so viel Solanidin, dafs letzteres im Ueberschufs

vorhanden ist und läfst dasselbe längere Zeit in der Kälte damit in Berührung, so erhält man eine stark sauer reagirende Flüssigkeit, die beim Eindampfen auf dem Wasserbade sich bald zu trüben anfängt und wohlausgebildete Krystalle von reinem Solanidin ausscheidet. Das Filtrat von diesen Krystallen hinterläfst bei weiterem Eindampfen einen gummiartigen Rückstand, der in seinen Eigenschaften dem nach der ersten Methode dargestellten Salz sehr ähnlich ist. Auch beim Verdunsten der ursprünglichen Lösung unter der Luftpumpe erhält man ziemlich das gleiche Resultat, nur scheidet sich hier das Solanidin nicht krystallinisch, sondern flockig aus. Wenn man ferner zu Weingeist etwas Schwefelsäure setzt und soviel Solanidin als sich lösen kann, so wird beim Fällen mit Aether gleichfalls ein saures Salz niedergeschlagen, das im Allgemeinen mit den erwähnten Salzen dieselben Eigenschaften theilt. Man erhält defswegen, wie man es auch anstellen mag, immer nur Verbindungen ausgeschieden, die saures und neutrales Salz zugleich enthalten.

0,2182 Grm. nach der letzten Methode dargestellter und bei 100° C. getrockneter Substanz gaben nach dem Fällen mit Chlorbaryum 0,0735 Grm. schwefelsauren Baryt = 11,55 pC. Schwefelsäure.

Das neutrale schwefelsaure Solanidin ($C_{50}H_{40}NO_2$, HO, SO_3) würde 9,5 pC. und das saure Salz ($C_{50}H_{40}NO_2$, 2 HO, 2 SO_3) 17,1 pC. Schwefelsäure enthalten. Die Verbindung von drei Aeq. neutralem Salz mit einem Aeq. saurem Salz verlangt dagegen 11,59 pC. Schwefelsäure.

0,288 Grm. des durch Lösen von Solanidin in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Alkohol gewonnenen Salzes gaben bei 100° C. getrocknet 0,1026 Grm. schwefelsauren Baryt = 12,23 pC. Schwefelsäure.

Die Formel von zwei Aeq. neutralem Salz mit einem Aeq. saurem Salz verlangt 12,25 pC. Schwefelsäure.

0,202 Grm. des bei der Spaltung des Solanins gewonnenen Salzes, das durch öfteres Auswaschen, durch Lösen in Weingeist und Fällen mit Aether gereinigt worden war, gaben nach dem Trock-

nen bei 100° C. 0,0751 Grm. schwefelsauren Baryt = 12,76 pC. Schwefelsäure.

0,4818 Grm. Substanz von einer anderen Darstellung gaben 0,1841 Grm. schwefelsauren Baryt = 13,11 pC. Schwefelsäure.

Die Verbindung von einem Aeq. neutralem Salz mit einem Aeq. saurem Salz verlangt 13,52 pC. Schwefelsäure.

Bei der Schwefelsäurebestimmung mufs darauf Rücksicht genommen werden, dafs der durch Chlorbaryum hervorgebrachte Niederschlag auch krystallisirtes salzsaures Solanidin enthält, das sich durch Auswaschen mit Weingeist leicht entfernen läfst.

Obgleich wir den gefundenen Zahlen trotz ihrer Uebereinstimmung mit der Berechnung keinen grofsen Werth beilegen wollen, so beweisen sie doch hinreichend, dafs die analysirten Körper Verbindungen oder Gemenge von saurem und neutralem Salz enthalten hatten.

Salzsaures Solanidin mit Platinchlorid. — Zu einer Lösung von Solanidin in salzsäurehaltigem Weingeist wurde Platinchlorid im Ueberschufs gesetzt und die Flüssigkeit, um das Zusammenballen zu vermeiden, unter ständigem Umrühren in kaltes Wasser gegossen, wodurch das gebildete Doppelsalz in gelblich gefärbten Flocken ausgefällt ward. Dieser Niederschlag wurde nach dem Auswaschen in kochendem Alkohol gelöst und zu der warmen Lösung so lange Wasser gesetzt, bis eine ständige Trübung sich zeigte. Beim Erkalten schied sich das Doppelsalz in reinem Zustand aus. Es stellt getrocknet ein gelblich gefärbtes Pulver dar, das unter dem Mikroscop aus kleinen zusammenhängenden Kügelchen besteht. Es reagirt schwach sauer, ist in Wasser nur wenig, aber leichter in Alkohol löslich. Beim Uebergiefsen mit Alkohol wird dasselbe ehe es sich löst weich, durchscheinend und harzartig.

I. 0,1751 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,3339 Grm. Kohlensäure und 0,1140 Grm. Wasser.

0,1747 Grm. Substanz gaben mit Natronkalk geglüht 0,0294 Grm. Platin.

0,2094 Grm. Substanz hinterliefsen beim Glühen 0,356 Grm. Platin.

II. 0,1158 Grm. Substanz von einer zweiten Darstellung gaben beim Glühen 0,0194 Grm. Platin.

III. 0,1465 Grm. Substanz von einer dritten Darstellung hinterliefsen beim Glühen 0,0250 Grm. Platin.

Daraus berechnet sich die Formel $C_{50}H_{40}NO_2$, ClH, $PtCl_2$, die in 100 Theilen giebt :

		berechnet		gefunden		
				I.	II.	III.
50 Aeq.	Kohlenstoff	300	52,06	52,00	—	—
41 „	Wasserstoff	41	7,11	7,23	—	—
1 „	Stickstoff	14	2,42	2,38	—	—
2 „	Sauerstoff	16	2,81	—	—	—
3 „	Chlor	106,5	18,48	—	—	—
1 „	Platin	98,7	17,12	17,00	16,75	17,06
		576,2	100,00.			

Zucker.

Die bei der Zersetzung des Solanins durch Schwefelsäure gewonnene Zuckerlösung wurde zur Darstellung des reinen Zuckers benutzt. Zu diesem Zweck entfernte man durch kohlensauren Baryt die freie Schwefelsäure und dampfte das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trocknifs ein. Beim Auflösen des Rückstandes in Wasser blieb eine geringe Menge von Solanidin und Solanin ungelöst zurück. Durch Wiederholen dieses Verfahrens wurde der gröfste Theil dieser Alkaloïde, die der Flüssigkeit einen intensiv bitteren Geschmack ertheilten, ausgeschieden. Die so gereinigte Lösung erstarrte nach monatelangem Stehen zu einem Krystallbrei. Da wir eine grofse Menge von dieser Zuckerlösung bei unserer Untersuchung gewonnen hatten, so erhielten wir durch Umkrystallisiren vollkommen farblose wohlausgebildete, scheinbar

rhombische Prismen mit domatischer Zuschärfung, die, wie schon in der früheren Notiz erwähnt wurde, alle Eigenschaften des reinen Traubenzuckers besafsen.

0,1889 Grm. lufttrockener Krystalle gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,2495 Grm. Kohlensäure und 0,1271 Grm. Wasser.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen :

	berechnet nach der Formel $C_{12}H_{14}O_{14}$	gefunden
Kohlenstoff	36,36	36,02
Wasserstoff	7,07	7,46
Sauerstoff	56,57	56,52
	100,00	100,00.

Da bei der Spaltung des Solanins durch Säuren keine anderen Producte als Solanidin und Traubenzucker auftreten, so mufs demnach ein Aeq. Solanin unter Aufnahme von sechs Aeq. Wasser in ein Aeq. Solanidin und drei Aeq. Traubenzucker zerlegt werden, wie folgende Gleichung zeigt:

$$C_{86}H_{70}NO_{32} + 6\ HO = C_{50}H_{40}NO_2 + 3\ (C_{12}H_{12}O_{12}).$$

Nach dieser Formel müssen 100 Theile Solanin 63 Theile Traubenzucker liefern. O. Gmelin fand bei der Bestimmung des gebildeten Traubenzuckers durch eine alkalische Kupferoxydlösung im Mittel von drei Analysen 65,26 pC.

Es geht also aus dieser Untersuchung mit Bestimmtheit hervor, dafs die Alkaloïde gleichfalls die Fähigkeit besitzen, mit Zucker gepaarte Verbindungen zu bilden, und der Begriff, den man seither mit dem Wort Glucosid verband, mufs in Folge dessen eine Erweiterung und Ausdehnung erfahren.

Da bei den gewöhnlichen Glucosiden es schon öfters vorgekommen ist, dafs man die Spaltungsproducte derselben viel früher kannte, als sie selbst, so mag es sich bei den leicht zerlegbaren Gluco-Alkaloïden — welchen Namen man den mit Zucker gepaarten Alkaloïden geben kann — vielleicht ähnlich verhalten, und es ist defswegen nicht unwahrscheinlich, dafs sich manche von unseren bekannten Alka-

loïden mit der Zeit als Spaltungsproducte von Gluco-Alkaloïden erweisen werden.

In dieser Abhandlung hatten wir nur zunächst den Zweck, den Character und die Zusammensetzung des Solanins und dessen Spaltungsproducte im Allgemeinen festzustellen, und wir werden in einer zweiten Abhandlung zu der Beschreibung der Veränderungen, die diese Körper durch Schwefelsäure, durch Jodäthyl u. s. w. erfahren, übergehen.

Untersuchungen über die chemischen Beziehungen zwischen Guanin, Xanthin, Theobromin, Caffeïn und Kreatinin;

von *Adolph Strecker.* *)

Zwischen den stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Harns, welche als die letzten Producte des thierischen Stoffwechsels aus dem Organismus treten, sind bis jetzt nur wenige chemische Beziehungen bekannt. Durch die Untersuchungen von Liebig und Wöhler sind zwar die chemischen Relationen zwischen den beiden wichtigsten Harnbestandtheilen, der *Harnsäure* und dem *Harnstoff*, deutlich zu Tage getreten, sowie auch zwischen dem *Allantoin* und der *Harnsäure*, aber *Kreatinin*, *Xanthin*, *Guanin* und *Glycocoll* (welches ich hier als Bestandtheil der Hippursäure statt dieser nenne),

*) Aus den Sitzungsberichten der königl. bayer. Academie der Wissenschaften; mathematisch-physikalische Klasse; Sitzung vom 10. November 1860.

sämmtlich normale Bestandtheile des Harns verschiedener Thiere, haben bis jetzt keine *bekannten* Beziehungen weder zu einander, noch zur Harnsäure. Da es indessen zum Theil von der Nahrung, theils aber auch von der Organisation abhängt, ob der Harn der Thiere einen oder den anderen der genannten Stoffe enthält, so ist es wohl nicht zu bezweifeln, dafs nahe chemische Beziehungen zwischen diesen Excreten bestehen, wie denn auch in dieser Hinsicht Einiges schon festgestellt ist. Man weifs z. B., dafs Kreatin (ein Verwandlungsproduct des Kreatinins) und Guanin, bei gewissen Zersetzungen, ebenso wie die Harnsäure, Harnstoff liefern. In der Absicht, weitere Beiträge zur Erkenntnifs der Beziehungen dieser Stoffe zu liefern, habe ich schon vor einiger Zeit das *Guanin*, da es der stickstoffreichste und am meisten zusammengesetzte dieser Stoffe ist, einer näheren Untersuchung unterworfen und zuerst durch Behandlung mit salpetriger Säure es in *Xanthin* *) verwandelt, später aber bei fortgesetzten Versuchen weitere Resultate erhalten, die ich im Folgenden mittheile.

Darstellung des Guanins.

Sie gelingt leicht nach der von Unger beschriebenen Methode durch Kochen von Guano mit Kalkmilch; doch fand ich es vortheilhaft, folgende Abänderung anzuwenden. Der Guano wird in Wasser vertheilt, nach und nach mit Kalkmilch versetzt, zum Kochen erhitzt und die braune Lösung durch einen Spitzbeutel abgeseiht. Man wiederholt dieses Verfahren so lange die Flüssigkeit sich noch färbt, wodurch die färbende Substanz, neben grofsen Mengen von Ammoniak, flüchtigen Säuren und anderen nicht näher bestimmten Stoffen **) in

*) Diese Annalen CVIII, 141.

**) Bei einer vorläufigen Untersuchung fand ich darin einen dem Xanthin ähnlichen Stoff, sowie salpetersauren Harnstoff.

Lösung übergeht, während Guanin und Harnsäure beinahe vollständig zurückbleiben. Der Rückstand wird hierauf mit kohlensaurem Natron wiederholt ausgekocht, so lange die Lösungen noch auf Zusatz von Salzsäure einen Niederschlag geben. Die vereinigten Lösungen werden zuerst mit essigsaurem Natron und dann mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt, wobei Guanin und Harnsäure gemengt niederfallen. Der mit Wasser ausgewaschene Niederschlag wird mit mäfsig verdünnter Salzsäure kochend behandelt, die Lösung von der Harnsäure abfiltrirt und zur Krystallisation eingedampft. Die abgeschiedenen Krystalle von salzsaurem Guanin enthalten stets Harnsäure beigemengt; man scheidet daraus das Guanin durch Kochen mit verdünntem Ammoniak ab und löst es in starker Salpetersäure kochend auf, wodurch die beigemengte Harnsäure zerstört wird, so dafs beim Erkalten reine, nur gelblich gefärbte Krystalle von salpetersaurem Guanin sich absetzen. Durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak gewinnt man daraus nur wenig gelblich gefärbtes Guanin, welches zu den folgenden Versuchen diente.

Verbindungen des Guanins.

Aus den Versuchen Unger's ergiebt es sich, dafs das Guanin sowohl mit ein als auch mit zwei Aeq. Säure sich vereinigen kann, dafs es ferner mit zwei Aeq. Platinchlorid (und ein Aeq. Salzsäure), sowie auch mit zwei Aeq. Natron krystallinische Verbindungen bildet. Ich habe nur eine Verbindung mit salpetersaurem Silberoxyd näher untersucht, welche letztere besonders durch ihre Unlöslichkeit in verdünnter Salpetersäure sich auszeichnet.

Salpetersaures Silberoxyd-Guanin. — Versetzt man eine Lösung von salpetersaurem Guanin mit salpetersaurem Silberoxyd, so scheidet sich sogleich ein reichlicher flockiger Niederschlag aus, der erst beim Kochen mit starker Salpetersäure

sich löst und beim Erkalten rasch und beinahe vollständig in feinen farblosen Nadeln sich abscheidet, die auf einem Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen nach dem Trocknen eine zusammenhängende verfilzte Masse bilden. Die Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom ergab folgende Resultate. *)

0,5650 Grm. lieferten 0,3965 Grm. Kohlensäure, 0,0945 Grm. Wasser und 0,1874 Grm. Silber.

Diefs stimmt mit der Formel $C_{10}H_5N_5O_2AgONO_5$:

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	60	18,7	19,1
H_5	5	1,6	1,9
N_6	84	26,2	—
O_8	64	19,9	—
Ag	108	33,6	33,2
	321	100,0.	

Die Verbindung entspricht sowohl hinsichtlich ihrer Zusammensetzung als auch ihrer Eigenschaften den Verbindungen des *Sarkins* und *Xanthins*, welche ich früher beschrieben habe.

Guanin-Baryt. — Das Guanin löst sich in kochendem Barytwasser in nicht unbedeutender Menge, und beim Erkalten scheiden sich farblose nadelförmige Prismen ab, die schon über Schwefelsäure weifs und undurchsichtig werden. Nach dem Trocknen im Vacuum bei 110°, wobei sie eine unbestimmte Menge von Wasser verloren, ergab die Analyse :

0,2483 Grm. lieferten nach dem Glühen und Befeuchten mit Schwefelsäure 0,2005 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 53,0 pC. Baryt.

*) Bei der Verbrennung dieser stickstoffhaltigen Körper im Sauerstoffstrom findet man fast immer einen zu grofsen Gehalt an Kohlenstoff, trotz des dabei angewendeten metallischen Kupfers. Ich habe trotzdem diese Methode gewählt, wegen der Schnelligkeit der Ausführung und weil eine zur Feststellung der Formel genügende Genauigkeit gleichwohl erreicht wird.

Die Formel $C_{10}H_5N_5O_2 + 2\,BaO - 2\,HO = C_{10}H_3Ba_2N_5O_2$ verlangt 53,5 pC. Baryt.

Aehnliche Barytverbindungen habe ich früher mit *Sarkin* und *Xanthin* dargestellt und beschrieben. *)

Zersetzung des Guanins mit chlorsaurem Kali und Salzsäure.

Nach den Angaben von Unger **) entsteht bei Einwirkung eines Gemenges von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Guanin meist ausschliefslich Oxalsäure und Ammoniak, unter gewissen Umständen jedoch auch ein anderer krystallinischer Körper in wechselnder und stets geringer Menge, der seiner Zusammensetzung wegen als *Ueberharnsäure* bezeichnet wurde. Den analytischen Resultaten Unger's schliefst sich nämlich die Formel $C_{10}H_5N_4O_9$ nahe an. Diese durch keine bestimmte Verbindung controlirte Formel ist jedenfalls der ungeraden Anzahl der Sauerstoffäquivalente wegen zu verwerfen, wenn nicht etwa ein Aeq. Krystallwasser (das bei 100° nicht weggehen dürfte) darin enthalten ist. Es wäre aber auch möglich, dafs der Körper Chlor enthielte, da es aus Unger's Angaben nicht hervorgeht, dafs er darauf geprüft hat. Ich habe bei den folgenden Versuchen nur zuweilen, und dann auch nur höchst kleine Mengen, dieses durch seine characteristischen Eigenschaften leicht kenntlichen Productes erhalten.

Uebergiefst man in einem Becherglas Guanin mit Salzsäure von 1,10 spec. Gewicht und setzt allmälig Krystalle von chlorsaurem Kali zu, indem man nicht eher neue Krystalle hineinwirft, bis die vorhergehenden verschwunden sind, so findet unter sehr schwacher Gasentwickelung eine langsame Einwirkung statt, wobei die Temperatur der Flüssigkeit

*) Diese Annalen CVIII, 129.

**) Daselbst LIX, 69.

sich nicht bemerklich erhöht. Das ungelöste Guanin verschwindet allmälig, und wenn Alles gelöst ist hört man mit dem Zusatz von chlorsaurem Kali auf. Zu 20 Grm. Guanin verbrauchte ich in einem Versuch, der mit Unterbrechungen 2 bis 3 Tage dauerte, 12 Grm. chlorsaures Kali. Die klare Lösung wurde im Wasserbade eingedampft, bis der gröfste Theil der Salzsäure entwichen war, und der breiartige Rückstand mit Aetherweingeist kochend ausgezogen, wobei fast nur Chlorkalium ungelöst zurückblieb. Die Lösung scheidet beim Verdunsten in gelinder Wärme farblose Krystalle ab, die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, frei von Salzsäure erhalten werden.

Die Eigenschaften und Zusammensetzung derselben zeigten, dafs sie *Parabansäure* sind. Sie lösen sich in Wasser und Alkohol in der Wärme leicht auf und krystallisiren beim Erkalten oder Verdunsten entweder in Nadeln, oder in anscheinend monoklinometrischen dicken Prismen. Sie färben blaues Lackmuspapier roth und lösen kohlensauren Baryt unter Aufbrausen auf. Versetzt man ihre Lösung mit essigsaurem Natron und Chlorcalcium, so entsteht kein Niederschlag; beim Kochen fällt aber oxalsaurer Kalk nieder. Mit wässerigem Ammoniak zum Kochen erhitzt scheidet die Lösung beim Erkalten farblose Krystalle von oxalursaurem Ammoniak ab.

0,2934 Grm. bei 100° getrockneter Krystalle gaben beim Verbrennen 0,3380 Grm. Kohlensäure und 0,0510 Grm. Wasser.

0,2117 Grm. mit Natronkalk verbrannt erforderten 38 CC. Zehntel-Normalschwefelsäure zur Neutralisation.

Diese Bestimmungen führen zu der Formel der *Parabansäure* $C_6H_2N_2O_6$.

	Berechnet		Gefunden
C_6	36	31,6	31,4
H_2	2	1,8	1,9
N_2	28	24,5	25,1
O_6	48	42,1	—
	114	100,0.	

Die Mutterlauge, aus welcher die Parabansäure auskrystallisirt war, gab beim Verdunsten noch Krystalle in einer dicken Flüssigkeit vertheilt, wovon sie nur schwierig und unvollkommen getrennt werden konnten. Vorläufige Versuche zeigten mir, dafs die Mutterlauge neben Parabansäure noch das salzsaure Salz einer organischen Base enthielt, die mit Platinchlorid ein krystallinisches, in Wasser leicht, in Alkohol schwieriger lösliches Salz gab. Man kann daher durch Zufügen einer concentrirten Lösung von Platinchlorid die Base daraus, obgleich nur mit grofsem Verlust, abscheiden. Nach wiederholten Versuchen, die ich hier übergehe, schien mir folgendes Verfahren zur Isolirung der Base am zweckmäfsigsten.

Die Mutterlauge der Parabansäure wird mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt unter gelindem Erwärmen digerirt, bis sie vollkommen neutral ist, hierauf mit absolutem Alkohol versetzt, so lange hierdurch noch eine Fällung entsteht. Der Niederschlag enthält neben überschüssigem kohlensaurem Baryt *oxalursauren Baryt, Chlorbaryum,* sowie *Xanthin-Baryt.* Durch Behandeln desselben mit kaltem Wasser entzieht man demselben vorzugsweise Chlorbaryum; durch kochendes Wasser löst man hierauf den oxalursauren Baryt auf, der beim Erkalten allmälig in sternförmig durchwachsenen farblosen Blättchen sich abscheidet. Der Xanthin-Baryt bleibt meist zurück; in Salpetersäure gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt erhält man einen in verdünnter kochender Salpetersäure löslichen Niederschlag, der beim Erkalten sich in der bekannten characteristischen Form des salpetersauren Silberoxyd-Xanthins abscheidet.

Löst man den ganzen durch Alkohol erhaltenen Niederschlag in verdünnter Salpetersäure auf, so erhält man auf Zusatz von Silberlösung einen Niederschlag von Chlorsilber und Xanthin-Silberoxyd, den man durch kochende Salpeter-

säure trennen kann, während das Filtrat auf Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag von oxalursaurem Silberoxyd giebt.

Von der Gegenwart des Xanthins habe ich mich aufser durch die Reaction mit Silberlösung auch noch durch die Farbenreaction, welche beim Eindampfen mit Salpetersäure erhalten wird, überzeugt; der hierbei erhaltene gelbe Rückstand wurde beim Erhitzen mit Kalilauge violettroth gefärbt.

Den auf die angeführte Weise erhaltenen *oxalursauren Baryt* habe ich ferner noch analysirt und durch qualitative Reactionen die Identität desselben mit dem aus Parabansäure dargestellten nachgewiesen. Versetzt man die kalte Lösung desselben mit Barytwasser, so entsteht ein flockiger Niederschlag, der auf Zusatz von wenig Essigsäure sich rasch löst; kochend mit Barytwasser versetzt entsteht körniger oxalsaurer Baryt, der durch verdünnte Essigsäure nicht gelöst wird.

0,3300 Grm. lufttrockenes Barytsalz verloren bei 100° nicht an Gewicht, bei 130° aber 0,0274 Gran oder 8,3 pC.

0,3026 Grm. trockenes Salz gaben beim Glühen 0,1492 Gran kohlensauren Baryt.

Die Zusammensetzung entspricht hiernach der Formel des oxalursauren Baryts :

	Berechnet		Gefunden
$C_8H_3N_2O_7$	123,0	61,7	—
BaO	76,5	38,3	38,3
	199,5	100,0	
+ 2 aq.	18,0	8,3	8,3
	217,5.		

Die mit Alkohol versetzte und von dem Niederschlag abfiltrirte Lösung wurde im Wasserbad zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol in der Wärme behandelt. Es blieb hierbei noch Chlorbaryum und oxalursaurer Baryt ungelöst, während die gröfste Menge des Rückstands in Alkohol löslich war. Der Alkohol wurde durch

Verdunsten im Wasserbad entfernt und das im Rückstand enthaltene salzsaure Salz in schwefelsaures Salz verwandelt. Ec läfst sich diefs wohl durch Eindampfen mit Schwefelsäure ausführen; da indessen die hierzu erforderliche Menge von Schwefelsäure sich nicht leicht ausfindig machen läfst und ich einen zersetzenden Einflufs überschüssiger Schwefelsäure befürchten mufste, so habe ich das salzsaure Salz durch Behandlung mit schwefelsaurem Silberoxyd in schwefelsaures Salz übergeführt. Das in geringem Ueberschufs angewendete Silbersalz wurde durch eine genau zureichende Menge von Chlorbaryum ausgefällt und das Filtrat im Wasserbad stark eingeengt. Auf Zusatz von absolutem Alkohol schied sich ein anfangs zähes, bald krystallinisch werdendes schwefelsaures Salz aus, das wiederholt mit Alkohol abgewaschen wurde.

Die vereinigten alkoholischen Flüssigkeiten hinterliefsen beim Verdunsten hauptsächlich *Harnstoff*, nebst einer kleinen Menge eines schwefelsauren Salzes, das wahrscheinlich mit dem gefällten Salz identisch war. Der Alkohol hatte im Ganzen nur wenig gelöst und ich habe daher vorläufig den Rückstand nicht genauer untersucht.

Guanidin.

Die Base, welche in Verbindung mit Schwefelsäure durch den Alkohol gefällt wurde, nenne ich *Guanidin*. Sie ist ein stark alkalisch reagirender Körper, welcher mit den meisten Säuren neutral reagirende krystallinische Salze bildet. Sie läfst sich aus dem Schwefelsäuresalz durch Zusatz von Barytwasser in Lösung erhalten und hinterbleibt beim Verdunsten über Schwefelsäure im Vacuum als caustisch schmeckende, krystallinische Masse, die aus der Luft mit Leichtigkeit Wasserdämpfe und Kohlensäure anzieht und zerfliefst. Ich habe sie nicht in einem für die Analyse geeigneten Zustand er-

halten und mich mit der Feststellung der Formeln ihrer Verbindungen begnügen müssen.

Salzsaures Guanidin-Platinchlorid. — Man erhält es leicht durch Sättigen der Base mit Salzsäure und Zusatz einer concentrirten Lösung von Platinchlorid in körnigen Krystallen, die mit absolutem Alkohol abgewaschen und aus Wasser umkrystallisirt in gelben Nadeln, zuweilen auch in kurzen, röthlich-gelben Säulen anschiefsen. In Weingeist lösen sie sich in der Wärme reichlich, in absolutem Alkohol nur in geringer Menge. Man kann sie auf 120° und noch höher erhitzen, ohne dafs sie Aussehen oder Gewicht verändern. Beim Erhitzen über freiem Feuer schmelzen sie unter Schwärzung und entwickeln weifse Dämpfe, die sich zu einer gelblich gefärbten krystallinischen Masse (gröfstentheils Salmiak) verdichten.

Die Zusammensetzung des Platindoppelsalzes ergiebt sich aus folgenden Bestimmungen :

I. 0,3561 Grm. gaben bei Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom 0,0660 Grm. Kohlensäure, 0,0775 Grm. Wasser und 0,1355 Grm. Platin.

II. 0,4058 Grm. gaben ebenso 0,0745 Grm. Kohlensäure, 0,0895 Grm. Wasser und 0,1520 Grm. Platin.

III. 0,3587 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,0623 Grm. Kohlensäure und 0,0740 Grm. Wasser.

IV. 0,4670 Grm. hinterliefsen beim Verbrennen im Porcellantiegel 0,1713 Grm. Platin.

V. 0,2845 Grm. gaben ebenso 0,1048 Grm. Platin.

VI. Bei der relativen Stickstoffbestimmung wurden auf 508 Volume Kohlensäure 743 Vol. Stickstoffgas erhalten, entsprechend dem Volumverhältnisse $2\,CO_2$: 2,92 N.

Es berechnet sich hieraus die Formel: $C_2H_5N_3, HCl + PtCl_2$, welche sich in folgender Weise mit den analytischen Resultaten vergleicht :

	Berechnet		Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_2	12	4,5	5,1	5,0	4,7	—	—
H_6	6	2,3	2,4	2,4	2,3	—	—
N_3	42	15,8	—	—	—	—	—
Pt	99	37,3	38,0	37,4	—	36,7	36,8
Cl_3	106,5	40,1	—	—	—	—	—
	265,5	100,0.					

Die Bestimmung des Stickstoffs in der Form von Ammoniak, durch Verbrennen mit Natronkalk, liefs sich bei diesem Salz so wenig wie bei dem oxalsauren Salz derselben Base ausführen, da ich auf diese Weise 9,6 pC., 10,9 pC. und 10,2 pC. Stickstoff fand. Es ist diefs das erste mir bekannte Beispiel (abgesehen von denjenigen Körpern, welche Oxyde des Stickstoffs enthalten), wobei die sonst so treffliche Methode von Will und Varrentrapp nicht anwendbar ist.

Kohlensaures Guanidin. — Läfst man die Lösung von Guanidin an der Luft verdunsten, oder zersetzt man das schwefelsaure Salz mit kohlensaurem Baryt und verdampft die Lösung, so scheiden sich wasserhelle Krystalle des quadratischen Krystallsystems ab. Ich erhielt zum Theil reine Quadratoctaëder, zum Theil quadratische Säulen mit den Flächen ∞P, $0 P$, $\infty P \infty$ und P. Das Salz ist in Wasser leicht löslich, nicht in Alkohol; es besitzt eine stark alkalische Reaction und die Lösung desselben fällt wie ein kohlensaures Alkali Kalk, Baryt- oder Silbersalze weifs. Die Krystalle sind luftbeständig und verlieren bei 125° nicht an Gewicht. Bei stärkerem Erhitzen schmelzen sie, geben Wasser, Kohlensäure, kohlensaures Ammoniak und ein schwer flüchtiges weifses Sublimat (Cyamelid?), während ein gelber mellonartiger Rückstand bleibt, der in stärkerer Hitze unter Entwickelung eines Geruchs nach Cyan verschwindet.

Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

0,2745 Grm. gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,2045 Grm. Kohlensäure und 0,1643 Grm. Wasser.

Diefs entspricht der Formel : $C_2H_5N_3 . HO . CO_2$.

	Berechnet		Gefunden
C_3	18	20,0	20,3
H_6	6	6,7	6,7
N_3	42	46,7	—
O_3	24	26,6	—
	90	100,0.	

Ich habe auch den Gehalt an Kohlensäure bestimmt : 0,0814 Grm. gaben über Quecksilber auf Zusatz von wenig verdünnter Schwefelsäure 10,7 CC. Kohlensäuregas bei 14° und 755 MM. Bar.

Es berechnen sich hiernach 24,3 pC. Kohlensäure, während die Formel 24,4 pC. verlangt.

Oxalsaures Guanidin. — Versetzt man kohlensaures Guanidin mit einer Oxalsäurelösung, so lange noch Aufbrausen stattfindet, und fügt hierauf noch eben so viel Oxalsäure zu, als schon verbraucht wurde, so scheiden sich farblose Krystalle von zweifach-oxalsaurem Guanidin aus, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

0,7255 Grm. lufttrockene Krystalle verloren bei 100° 0,0815 Grm. oder 11,2 pC. Wasser.

0,2103 Grm. bei 100° getrocknet gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,1945 Grm. Kohlensäure und 0,0920 Grm. Wasser.

Bei der relativen Stickstoffbestimmung wurden auf 620 Vol. Kohlensäure 325 Vol. Stickstoffgas erhalten, woraus folgt, dafs auf 6 Aeq. Kohlenstoff 3 Aeq. Stickstoff vorhanden sind.

Die Formel des krystallisirten Salzes ist hiernach :

$C_2H_5N_3 . C_4H_2O_8 + 2$ aq.

	Berechnet		Gefunden
C_6	36	24,2	25,2
H_7	7	4,7	4,9
N_3	42	28,2	—
O_8	64	42,9	—
	149	100,0	11,2
2 HO	18	10,8	
	167.		

Das schwefelsaure *Guanidin* bildet gleichfalls farblose, in Wasser leicht lösliche, in Alkohol unlösliche Krystalle. Das *salzsaure Guanidin* krystallisirt schwierig in feinen Nadeln; in Wasser ist es äufserst leicht löslich, sowie auch in Alkohol und selbst in Aetherweingeist. Durch kohlensauren Baryt wird die Salzsäure nicht daraus abgeschieden.

Das *salpetersaure Guanidin* bildet farblose prismatische Krystalle, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Beim Erhitzen mit überschüssiger Salpetersäure scheint es in salpetersauren *Harnstoff* verwandelt zu werden; ich erhielt wenigstens beim Eindampfen einer solchen Lösung Krystalle von dem Aussehen und den Eigenschaften des salpetersauren Harnstoffs. Die Zersetzung könnte einfach erfolgen nach der Gleichung :

$$C_2H_5N_3 + 2\,HO = C_2H_4N_2O_2 + NH_3.$$

Aus dem Vorhergehenden ergiebt es sich, dafs das *Guanidin*, wenn wir es mit dem Ammoniak vergleichen, die Formel $C_2H_5N_3$ besitzt.

Es wäre freilich möglich, dafs es in freiem Zustand mit 2 Aeq. Wasser sich vereinigte und eine dem hypothetischen *Ammoniumoxydhydrat* entsprechende Verbindung bildete; da jedoch bis jetzt keine Thatsachen in dieser Beziehung vorliegen, so werde ich der Einfachheit wegen in dem Folgenden das Guanidin als Ammoniakbase betrachten.

Als Hauptproducte treten bei der beschriebenen Zersetzung des Guanins Parabansäure und Guanidin auf; in sehr geringer Menge auch Xanthin und Harnstoff; nur zuweilen habe ich aufserdem Oxalsäure gefunden. Harnstoff und Oxalsäure lassen sich jedoch als weitere Zersetzungsproducte der Parabansäure ansehen, und wir können daher die Hauptverwandlung durch folgende Gleichung darstellen :

$$\underbrace{C_{10}H_5N_5O_2}_{\text{Guanin}} + 2\,HO + 6\,O = \underbrace{C_6H_2N_2O_6}_{\text{Parabansäure}} + \underbrace{C_2H_5N_3}_{\text{Guanidin.}} + 2\,CO_2$$

Die Bildung des Xanthins, welche jedoch nur in geringem Mafsstabe stattfindet, erklärt sich durch die Gleichung :

$$C_{10}H_5N_5O_2 + 3O = C_{10}H_4N_4O_4 + HO + N.$$

Das Guanidin steht, wie seine Zersetzung in der Wärme zeigt, wobei mellonartige Producte auftreten, in naher Beziehung zu dem Cyanamid und den daraus abgeleiteten Verbindungen; seine Constitution kann man durch das Schema

$$\left.\begin{matrix} C_2N \\ H_5 \end{matrix}\right\}N_2 = \left.\begin{matrix} C_2N \\ H_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\}N$$

ausdrücken, welche anzeigt, dafs es die Bestandtheile von Cyanamid und Ammoniak enthält. Aehnliche Verbindungen sind bereits früher entdeckt worden; so ist das *Methyluramin*, welches Dessaignes*) durch oxydirende Einwirkungen aus *Kreatin* erhielt, die Methylverbindung des Guanidins; seine Formel $C_4H_7N_3$ läfst sich in ähnlicher Weise wie oben

$$\left.\begin{matrix} C_2N \\ C_2H_3 \\ H_4 \end{matrix}\right\}N_2$$

schreiben. Bei diesen Oxydationen des Kreatins tritt an der Stelle von *Parabansäure Oxalsäure* auf, wie folgende Gleichung zeigt :

$$\underbrace{C_8H_9N_3O_4}_{\text{Kreatin}} + 4O = \underbrace{C_4H_2O_6}_{\text{Oxalsäure}} + \underbrace{C_4H_7N_3}_{\text{Methyluramin.}}$$

Ein weiterer Zusammenhang zwischen Guanin und Kreatin giebt sich dadurch zu erkennen, dafs letzteres unter anderen Verhältnissen auch eine der Parabansäure entsprechende Verbindung, *Methylparabansäure* nämlich, liefert. Diese Verbindung scheint schon Liebig**) bei der Zersetzung des Kreatins mit Barythydrat in geringer Menge erhalten zu haben; sie ist aber später von Dessaignes***) genauer

*) Diese Annalen XCVII, 339 u. XCII, 407.

**) Daselbst LXII, 317.

***) Daselbst XCVII, 343.

untersucht worden, der ihre Formel $C_8H_4N_2O_6$ ermittelte, die Beziehung derselben zur Parabansäure aber nicht bemerkte. Wenn man der Parabansäure die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_4O_4 \\ C_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}N_2$$

giebt, so ist die Methylparabansäure

$$\left.\begin{matrix} C_4O_4 \\ C_2O_2 \\ H \,.\, C_2H_3 \end{matrix}\right\}N_2$$

In ihrem Verhalten zeigt sie mit der Parabansäure grofse Aehnlichkeit.

Versucht man die durch die vorhergehenden Versuche thatsächlich nachgewiesenen Beziehungen zwischen Kreatin oder Kreatinin und Guanin durch rationelle Formeln darzustellen, so wird man diefs in verschiedener Weise thun können, am einfachsten scheint mir aber folgende :

Da das Kreatin mit Barythydrat sich in Harnstoff und Sarcosin spaltet, letzteres aber durch Eigenschaften und Zersetzungen als *Methylglycocoll* zu erkennen giebt, so läfst sich das *Kreatin* als aus *Cyanamid* und *Methylglycocoll* bestehend betrachten, oder seine rationelle Formel durch das Schema :

$$\left.\begin{matrix} C_2N \\ H_2 \end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix} C_2N \\ C_4H_2O_2 \\ C_2H_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\}N_2$$
$$\left.\begin{matrix} C_4H_2O_2 \\ C_2H_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\}N \;=\; \left.\begin{matrix} C_4H_2O_2 \\ C_2H_3 \\ H_4 \end{matrix}\right\}O_2$$
$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\}O_2$$

ausdrücken. Die Formel des *Kreatinins* wird hiernach

$$\left.\begin{matrix} C_2N \\ C_4H_2O_2 \\ C_2H_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\}N_2$$

und das *Guanin* erhält die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_4N_2 \\ C_2N \\ C_4H_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}N_2.$$

Diese Formeln drücken die Beziehungen zwischen diesen Körpern übersichtlich aus; in dem Guanin ist 1 Aeq. Methyl des Kreatinins durch Wasserstoff vertreten, aufserdem sind aber 2 Aeq. Cyan darin enthalten, die in dem Kreatinin fehlen. Wir kennen bekanntlich eine Anzahl organischer Basen, welchen man eine ähnliche Constitution zuschreibt, wie das *Cyananilin* $C_4N_2 . 2C_{12}H_7N$; das *Cyanmelanilin* $C_4N_2 . C_{26}H_{13}N_3$; *Cyancodeïn* u. a. Diese Cyanverbindungen unterscheiden sich übrigens dadurch von dem Guanin, dafs das Cyan viel leichter durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien wieder abgeschieden werden kann, als diefs bei dem Guanin der Fall ist.

Zersetzung des Guanins mit salpetriger Säure.

Ich habe schon vor längerer Zeit mitgetheilt*), dafs das Guanin hierbei *Xanthin* und eine *Nitroverbindung* liefert, welche durch Reductionsmittel ebenfalls in Xanthin verwandelt wird. Die Eigenschaften des Xanthins waren damals nur sehr unvollständig bekannt und ich habe zuerst nachgewiesen, dafs es mit Säuren und Metalloxyden bestimmte, grofsentheils krystallinische Verbindungen bildet und in dieser Beziehung dem Guanin und Sarkin besonders ähnlich sich verhält.

Städeler**), der eine geringere Löslichkeit des aus dem Langenbeck'schen Stein dargestellten Xanthins fand, als ich sie von dem künstlich dargestellten Xanthin angegeben habe, vermuthet, dafs, trotz der grofsen Uebereinstimmung in den übrigen Eigenschaften, der aus Guanin künstlich dargestellte Körper mit dem Xanthin nur isomer, nicht identisch sei, und schlägt vor, denselben *Guanoxanthin* zu nennen. Ich mufs hierbei bemerken, dafs ich die Löslichkeit mit einem

*) Diese Annalen CXVIII, 141.

**) Daselbst CXI, 28.

Präparate bestimmte, welches durch Fällung der alkalischen Lösung mit Essigsäure dargestellt und so lange mit kochendem Wasser ausgewaschen worden war, als das Filtrat noch einen unverbrennlichen Rückstand hinterliefs. Scherer*) hat seitdem bei der Bestimmung der Löslichkeit des von ihm aus Muskelfleisch dargestellten Xanthins gezeigt, dafs die Löslichkeit bei fortgesetzter Behandlung mit Wasser abnimmt, und auf diese Weise zum Theil eine gröfsere, später eine kleinere Löslichkeit in kaltem Wasser gefunden, als ich früher. Scherer vermuthet, dafs diese Veränderung von dem alleinigen Uebergang in einen dichteren oder krystallinischen Zustand abhängen könne. Ich habe neuerdings diese Versuche wiederholt und ähnliche Resultate erhalten, wonach ich die Identität des künstlich dargestellten Xanthins mit dem im thierischen Organismus vorhandenen nicht bezweifle **).

Die Darstellung des Xanthins habe ich in folgender Weise modificirt. Die Lösung des Guanins in starker Salpetersäure wird so lange kochend mit salpetrigsaurem Kali versetzt, bis eine starke Entwickelung rother Dämpfe stattfindet, die Lösung mit viel Wasser vermischt und der ausgefällte gelbe Körper nach dem Auswaschen mit Wasser in kochendem Ammoniak gelöst. Zu der Lösung fügt man so lange eine Lösung von Eisenvitriol, bis statt des anfänglich sich abscheidenden Eisenoxydhydrats schwarzes Eisenoxyduloxyd niederfällt. Die Lösung, welche noch viel freies Ammoniak enthalten mufs, wird abfiltrirt, im Wasserbad zur Trockne verdampft und das schwefelsaure Ammoniak mit kaltem Wasser ausgezogen, der Rückstand aber nochmals in kochendem Ammoniak gelöst und die Lösung abermals verdunstet. Ich habe hierbei Städeler's

*) Diese Annalen CXII, 275.

**) Auch Lehmann hat die Krystallformen der Xanthinverbindungen gleich gefunden für das künstlich dargestellte Product und das aus dem Harn erhaltene.

Beobachtung bestätigt gefunden, dafs eine kochend gesättigte ammoniakalische Lösung des Xanthins beim Erkalten Krystalle von Xanthin-Ammoniak absetzt.

Bestimmung der Löslichkeit des Xanthins in Wasser. — Das durch Eindampfen der ammoniakalischen Lösung erhaltene Xanthin wurde eine Stunde lang mit Wasser gekocht, die Lösung kochend abfiltrirt und in einem verschlossenen Glas nach dem Erkalten gewogen. Die milchige Flüssigkeit wurde in einer Platinschale zur Trockne verdampft und dabei das Glas mit ammoniakhaltigem Wasser ausgespült.

43,930 Grm. der wässerigen Lösung hinterliefsen 0,0335 Grm. Xanthin. 1 Theil Xanthin war mithin in 1310 Theilen kochendem Wasser gelöst gewesen.

Der nicht gelöste Theil des Xanthins wurde abermals eine halbe Stunde mit Wasser gnkocht.

42,230 Grm. Lösung hinterliefsen 0,0305 Grm. Xanthin. 1 Theil Xanthin war daher in 1380 Theilen Wasser gelöst.

Nach Städeler löst 1 Theil Xanthin sich in 1178 Theilen siedendemWasser; Scherer fand 1147 bis 1166 Theile.

Weit gröfser ist die Löslichkeit des Xanthins, wenn es aus seiner alkalischen Lösung durch Essigsäure gefällt wird. Ich hatte früher gefunden, dafs alsdann 723 Theile kochendes Wasser genügen. Bei neuen Versuchen habe ich die ammoniakalische Lösung des bei den vorhergehenden Versuchen ungelöst gebliebenen Xanthins mit Essigsäure gefällt, kalt ausgewaschen, den Rückstand einmal mit Wasser aufgekocht und abfiltrirt. Nach $^1/_4$stündigem Kochen des Rückstandes mit Wasser erhielt ich aus 36,200 Grm. Lösung 0,0910 Grm. Xanthin, 1 Theil Xanthin war mithin in 396 Theilen kochendem Wasser gelöst. Der nicht gelöste Rückstand wurde nochmals mit Wasser 1 Stunde lang gekocht; 34,30 Grm. dieser Lösung hinterliefsen 0,0620 Grm. Xanthin; 1 Theil Xanthin war daher in 570 Theilen kochendem Wasser gelöst.

Die letzte Lösung schied beim Erkalten Flocken ab; in der nach 12stündigem Stehen klar abfiltrirten Lösung, deren Temperatur 10° war, wurde die Löslichkeit des Xanthins in kaltem Wasser bestimmt.

40,42 Grm. der Lösung hinterliefsen 0,0190 Grm. Xanthin. 1 Theil Xanthin war daher in 2120 Theilen kaltem Wasser gelöst. Scherer fand in verschiedenen Versuchen hierfür die Zahlen: 1650, 2901, 9488 und 2405, Städeler in *einem* Versuch 13333 (bei 40°).

Aus dem Vorhergehenden möchte es sich ergeben, dafs das Xanthin, je nachdem es durch Eindampfen seiner Lösungen oder durch Fällen dargestellt ist, eine etwas verschiedene Löslichkeit in Wasser zeigt, was entweder von einer in der Wärme stattfindenden Verdichtung, oder auch daher rühren mag, dafs das gefällte Xanthin von den gelösten Stoffen etwas mit niederreifst und hartnäckig festhält. Jedenfalls finde ich darin keinen Grund, das Guanoxanthin von dem in der Natur vorkommenden Xanthin zu unterscheiden.

Städeler theilte die Beobachtung mit, dafs das Xanthin beim Erhitzen im offenen schief stehenden Rohr weifse Dämpfe entwickelt, die sich im kälteren Theil des Rohrs in dünner weifser Schicht ablagern. Ich habe diefs bestätigt gefunden und durch Auflösen des Anflugs in Ammoniak mich überzeugt, dafs es unverändert sublimirtes Xanthin ist; die Lösung gab nämlich alle für Xanthin characteristischen Reactionen. Ein grofser Theil des Xanthins wird übrigens hierbei zersetzt und es hinterbleibt stets ein kohliger Rückstand.

Das Xanthin läfst sich bekanntlich seiner Formel nach mit *Theobromin* und *Caffeïn* in eine homologe Reihe ordnen, in so fern die Formeln um nC_2H_2 differiren. Gewisse Aehnlichkeiten in den Eigenschaften und Zersetzungsproducten sind ferner nicht zu verkennen; es könnte jedoch die Frage

aufgeworfen werden, ob diese Körper sich nicht etwa durch verschiedenen Gehalt von *Methyl* von einander unterschieden; oder um ein Beispiel anzuführen, ob sie sich wie *Methylamin* zu *Aethylamin* und *Propylamin*, oder etwa wie *Methylamin* zu *Dimethylamin* und *Trimethylamin* zu einander verhalten. In ersterem Fall würde es unseren jetzigen Erfahrungen nach nicht möglich sein, sie in einander zu verwandeln; in letzterem Fall würde die Möglichkeit vorliegen.

Verwandlung von Theobromin in Caffeïn.

Das Theobromin giebt bekanntlich mit salpetersaurem Silberoxyd einen krystallinischen Niederschlag, der eine Verbindung von salpetersaurem Silberoxyd mit Theobromin ist. Löst man aber Theobromin in Ammoniak auf, worin es weit leichter als in Wasser löslich ist und setzt salpetersaures Silberoxyd zu, so erhält man einen gallertartigen Niederschlag, der sich in warmem Ammoniak ziemlich leicht löst. Kocht man diese Lösung längere Zeit, so entweicht das Ammoniak und es entsteht ein farbloser körnig-krystallinischer Niederschlag von *Theobrominsilber*, der in Wasser so gut wie unlöslich ist.

Das gefällte Theobrominsilber enthält Wasser, welches langsam über Schwefelsäure oder bei 100° entweicht, rascher bei 120 bis 130°. Es läfst sich selbst bis 160° ohne Zersetzung erhitzen; beim stärkeren Erhitzen entwickelt es ohne zu schmelzen Dämpfe, die sich theilweise zu unverändertem Theobromin condensiren.

0,3745 Grm. der bei 160° getrockneten Substanz hinterliefsen beim Verbrennen 0,1401 Grm. Silber oder 37,4 pC.

Der Formel $C_{14}H_7AgN_4O_4$ entsprechen 37,6 pC. Silber.

Bringt man das trockne Silbersalz mit *wasserfreiem* Jodmethyl in eine Glasröhre, die man hierauf zuschmilzt und erhitzt längere Zeit auf 100°, so bemerkt man bald die Bil-

dung von Jodsilber; nach 24stündigem Erhitzen ist die Einwirkung vollendet. Die erkaltete Röhre läfst beim Oeffnen kein Gas entweichen; zieht man den Inhalt derselben mit kochendem Alkohol aus, so scheiden sich beim Erkalten lange haarförmige farblose Krystalle aus, die ganz das Aussehen von *Caffeïn* zeigen. Es hinterbleibt hierbei fast nur Jodsilber, nebst wenig Theobromin, das wahrscheinlich der Gegenwart einer kleinen Menge von Wasser seine Entstehung verdankt. Die abgeschiedenen Krystalle habe ich aus kochendem Wasser umkrystallisirt und folgende Versuche damit angestellt. Sie sind frisch dargestellt seideglänzend, haarförmig, in heifsem Wasser leicht löslich, sowie auch in kaltem Wasser, viel löslicher als Theobromin. Sie lösen sich in Alkohol und auch in kochendem Aether, der sie beim Erkalten gröfstentheils wieder absetzt. Beim Erhitzen schmelzen sie und lassen sich vollständig ohne Rückstand sublimiren. Ihre verdünnte Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag, auch nicht auf Zusatz von Ammoniak; beim Erwärmen findet eine geringe Schwärzung statt. Bei dem aus Thee dargestellten Caffeïn habe ich dasselbe beobachtet.

Die Krystalle verlieren bei 100° an Gewicht und verlieren dabei ihren Glanz.

0,3345 Grm. verloren bei 100° 0,0280 Wasser oder 8,4 pC.

Der Formel des Caffeïns $C_{16}H_{10}N_4O_4 + 2$ aq. entspricht ein Gehalt von 8,5 pC. Wasser.

In höherer Temperatur beginnt das Caffeïn schon merklich zu verdampfen und man behält dabei kein *constantes* Gewicht. So verlor käufliches reines Caffeïn bei 100° 6,7 pC., bei 130° nach und nach 9,8; 11,3; 12,3; 14,7 pC., worauf der Versuch beendigt wurde.

Ich führe diefs an, weil man jetzt in den Lehrbüchern nach Mulder's Angaben findet, dafs das Caffeïn erst bei

140° wasserfrei werde. Der Grund, weshalb das Caffeïn bei 100° oft weniger als 8,5 pC. verliert, liegt darin, dafs es schon bei gewöhnlicher Temperatur verwittert; sehr leicht geschieht dies in einer wasserfreien Atmosphäre, worin es nach einigen Tagen sein sämmtliches Krystallwasser verliert.

Das trockene künstlich dargestellte Caffeïn schmolz beim Erhitzen in einer dünnen Glasröhre bei 234 bis 235°; eine Probe natürliches Caffeïn, die ich gleichzeitig mit der ersten im Chlorzinkbad erhitzte, schmolz gleichzeitig damit. (Nach Mulder soll das Caffeïn bei 178° schmelzen.)

Die Verbrennung des künstlich dargestellten, bei 100° getrockneten Caffeïns lieferte folgende Resultate :

0,2520 Grm. gaben 0,4585 Grm. Kohlensäure und 0,1205 Grm. Wasser.

Diefs entspricht folgenden Procenten :

		Berechnet	Gefunden
C_{16}	96	49,5	49,6
H_{10}	10	5,2	5,3
N_4	56	—	—
O_4	32	—	—
	194.		

Die Verwandlung des Theobrominsilbers mit Jodmethyl erklärt sich durch die Gleichung :

$$\underbrace{C_{14}H_7AgN_4O_4}_{\text{Theobrominsilber}} + \underbrace{C_2H_3J}_{\text{Jodmethyl}} = \underbrace{C_{16}H_{10}N_4O_4}_{\text{Caffeïn.}} + AgJ$$

Theobromin und Caffeïn verhalten sich hiernach zu einander wie Anilin zu Methylanilin; oder mit anderen Worten, das Caffeïn ist Theobromin, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch Methyl vertreten ist.

Ich habe hierauf den Versuch angestellt, ob auch Xanthin zu Theobromin in ähnlicher Beziehung steht; die Formeln beider $C_{10}H_4N_4O_4$ und $C_{14}H_8N_4O_4$ ergeben, dafs in diesem Fall 2 Aeq. Wasserstoff des Xanthins durch Methyl vertreten sein müfsten. Durch Behandlung der Silberverbindung des Xanthins (welche 2 Aeq. Silber enthält) mit Jodmethyl entsteht

in der That ein mit dem Theobromin isomerer, aber davon in den Eigenschaften verschiedener Körper, ein *zweifach-methylirtes Xanthin*, dessen ausführliche Beschreibung ich mir vorbehalten mufs, weil die Versuche damit noch nicht beendigt sind.

Durch oxydirende Einwirkungen, mittelst Salpetersäure oder feuchten Chlors, entsteht, wie Stenhouse und Rochleder fanden, aus dem Caffeïn ein in breiten und dünnen Blättern krystallisirter Körper, der jetzt gewöhnlich als *Cholestrophan* bezeichnet wird. Gerhardt machte zuerst darauf aufmerksam, dafs das Cholestrophan seiner Zusammensetzung nach als *zweifach-methylirte Parabansäure* betrachtet werden könne. Hlasiwetz*) hat später versucht, die Parabansäure durch Erhitzen mit Jodmethyl in Cholestrophan überzuführen, ohne jedoch zu diesem Resultate zu gelangen; es bildeten sich verschiedene andere Producte. Da es mir von Wichtigkeit war, thatsächliche Beweise für die Richtigkeit der Gerhardt'schen Ansicht zu gewinnen, so habe ich die folgenden Versuche angestellt, welche mich zu dem gewünschten Ziele führten.

Verwandlung der Parabansäure in Cholestrophan.

Nach Liebig und Wöhler's Angaben giebt die Parabansäure mit salpetersaurem Silberoxyd, besonders auf Zusatz von wenig Ammoniak, einen krystallinischen Niederschlag, in welchem sämmtlicher Wasserstoff der Parabansäure durch Silber ersetzt ist. Ich habe diefs vollkommen bestätigt gefunden. Eine warme Lösung von Parabansäure wurde mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, wobei ein farbloser krystallinischer Niederschlag entstand, dessen Menge durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak bedeutend vermehrt wurde.

*) Diese Annalen CIII, 200.

Der lufttrockene Niederschlag enthält 1 Aeq. Wasser, das bei 130 bis 140° leicht und vollständig entweicht, wie folgende Versuche zeigen.

1,5800 Grm. desselben verloren bei 140° 0,0580 Grm. oder 3,7 pC.

1,5255 Grm. einer anderen Darstellung verloren ebenso 0,0560 Grm. oder 3,7 pC.

0,3313 Grm. der trockenen Verbindung hinterliefsen beim Verbrennen an der Luft 0,2165 Grm. Silber oder 65,3 pC.

Der Formel $C_6Ag_2N_2O_6 + aq.$ entspricht 3,8 pC. Wasser und in der wasserfreien Verbindung ein Gehalt von 65,9 pC. Silber.

Bei dem Erhitzen der wasserfreien Silberverbindung mit Jodmethyl in zugeschmolzenen Röhren auf 100° zeigte sich bald die Bildung von Jodsilber; nach 24stündigem Erhitzen wurde die Röhre geöffnet, der Inhalt derselben mit Alkohol behandelt und von dem Jodsilber abfiltrirt.

Die Lösung schied beim Verdunsten Krystalle aus, die aus kochendem Wasser umkrystallisirt in breiten silberglänzenden Blättchen erhalten wurden. Sie schmolzen beim Erhitzen und sublimirten leicht ohne Rückstand. Ihre Lösung gab mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag, aber beim Erwärmen mit Ammoniak entstand eine weifse Fällung (von dimethyloxalursaurem Silberoxyd?).

Die Verbrennung lieferte folgende Resultate:

0,3030 Grm. gaben 0,4675 Grm. Kohlensäure und 0,1175 Grm. Wasser.

Die Berechnung ergiebt folgende Zusammensetzung des Cholestrophans:

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	60	42,3	42,1
H_6	6	4,2	4,3
N_2	28	—	—
O_6	48	—	—
	142.		

Durch Vertretung der beiden Wasserstoffäquivalente der Parabansäure durch 2 Aeq. Methyl erhält man daher Cholestrophan, was man durch folgende Schreibweise ausdrücken kann :

Parabansäure	Cholestrophan
$\left.\begin{matrix}C_4O_4\\C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$	$\left.\begin{matrix}C_4O_4\\C_2O_2\\2\,C_2H_3\end{matrix}\right\}N_2.$

Während also aus Harnsäure, Guanin und Xanthin durch Oxydationsmittel Parabansäure entsteht, erhält man aus Caffeïn Dimethylparabansäure, aus Kreatinin Methylparabansäure und letztere wahrscheinlich auch aus Theobromin.

Versucht man den hierdurch sich andeutenden Zusammenhang durch rationelle Formeln auszudrücken, so kann man folgende Anhaltspunkte dabei benutzen. Das Guanin verwandelt sich unter gewissen Umständen unter Aufnahme von Sauerstoff und Ausscheidung von Wasserstoff und Stickstoff in Xanthin; gehen wir daher von der oben für das Guanin angenommenen rationellen Formel aus, so können wir diese Beziehung auf zweierlei Weise ausdrücken :

Guanin	Xanthin	
	I.	II.
$\left.\begin{matrix}C_4N_2\\C_2N\\C_4H_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$	$\left.\begin{matrix}C_4N_2\\C_2N\\C_4H_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\O_2\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}C_4N_2\\C_2O_2\\C_4H_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2.$

Die beiden für Xanthin angeführten Formeln stehen in demselben Verhältnifs zu einander, wie die zwei Formeln, welche man der Cyansäure geben kann, nämlich :

$$\left.\begin{matrix}C_2N\\H\end{matrix}\right\}O_2 \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix}C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}N.$$

In Bezug auf die Bildung der Parabansäure ist die letztere vorzuziehen, weil sie leichter zeigt, wie das Xanthin durch Oxydation des Radicals $C_4H_2O_2$ (Glycolyl) zu C_4O_4 (Oxalyl) in Parabansäure übergeht, während das Molecül *Cyan* abgeschieden wird und als Chlorcyan (bei Anwendung

von Chlorgas), oxalsaures Ammoniak, oder in anderer Weise austritt.

Insofern durch Vertretung von 2 Aeq. Wasserstoff durch Methyl das Xanthin nicht in Theobromin übergeht, und weil ferner die Versuche gezeigt haben, dafs letzteres noch 1 Aeq. durch Silber ersetzbaren Wasserstoff enthält, kann die rationelle Formel des *Theobromins* nicht

$$\left.\begin{matrix} C_4N_2 \\ C_2O_2 \\ C_4H_2O_2 \\ 2\,C_2H_3 \end{matrix}\right\}N_2,$$ sondern entweder $$\left.\begin{matrix} C_4N_2 \\ C_2O_2 \\ C_6H_4O_2 \\ H.C_2H_3 \end{matrix}\right\}N_2$$ oder auch $$\left.\begin{matrix} C_4N_2 \\ C_2N \\ C_6H_4O_2 \\ H.C_2H_3 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} N \\ O_2 \end{matrix}$$

geschrieben werden.

Das Caffeïn erhält hiernach die entsprechenden Formeln:

$$\left.\begin{matrix} C_4N_2 \\ C_2O_2 \\ C_6H_4O_2 \\ 2\,C_2H_3 \end{matrix}\right\}N_2 \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix} C_4N_2 \\ C_2N \\ C_6H_4O_2 \\ 2\,C_2H_3 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} N \\ O_2. \end{matrix}$$

Bei der ersten Einwirkung des feuchten Chlorgases entsteht nach den Versuchen von Rochleder die *Amalinsäure*, welche als *Dimethylalloxantin* angesehen werden kann. Da man in dem Alloxan und Alloxantin das Radical C_6O_6 gewöhnlich annimmt, so würde das Radical $C_6H_4O_2$ durch Oxydation in C_6O_6 übergehen und das Molecül C_4N_2 abgeschieden werden. Nach Rochleder's Meinung tritt zwar bei der Zersetzung des Caffeïns durch feuchtes Chlor neben Amalinsäure und Chlorcyan gleichzeitig *Methylamin* auf; ich glaube aber nach dem Vorhergehenden annehmen zu dürfen (weil in dem Caffeïn nur 2 Aeq. Methyl vorhanden sind, welche in der Amalinsäure sich wiederfinden), dafs das Methylamin nur einer secundären Zersetzung seine Entstehung verdankt.

Im Kreatin und Kreatinin, Glycocoll, Guanin und Xanthin kann man nach dem Vorhergehenden dieselben Radicale, nämlich *Cyan*, *Glycolyl*, *Carbonyl*, *Methyl* und *Wasserstoff* annehmen, in verschiedenartiger Verbindungsweise; hieran schliefsen sich Theobromin und Caffeïn an, worin statt des Radicals *Glycolyl* das Radical der *Milchsäure* und des *Alanins*

(Lactyl) anzunehmen wäre. Dieselben Radicale lassen sich auch in der Harnsäure zu Grunde legen, obgleich ihre Constitution noch nicht mit der Sicherheit bekannt ist, wie die anderen einfacher zusammengesetzten Körper. Wenn ich daher als rationelle Formel derselben den Ausdruck :

$$\left.\begin{matrix} C_4N_2 \\ C_4H_2O_2 \\ C_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N_2 \\ \\ \\ O_2 \end{matrix}$$

vorschlage, so scheint mir derselbe nur in sofern Beachtung zu verdienen, als er gewisse thatsächliche Beziehungen zwischen der Harnsäure und den vorher beschriebenen Auswurfsstoffen des thierischen Organismus auf eine einfache Weise darstellt.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Giefsen.

1. Beitrag zur Kenntnifs der Krokonsäure; von *H. Will.*

Ueber die chemischen Verhältnisse der Krokonsäure und ihrer Salze liegen bis jetzt keine weiteren Angaben vor, als die des Entdeckers der Säure, L. Gmelin's*), welcher die Zusammensetzung des Kalisalzes und des Kupfersalzes ermittelte, und Liebig's**), welcher nachwies, dafs das getrocknete neutrale Kalisalz keinen Wasserstoff enthält. Eine Quantität des reinen Kalisalzes, das neben rhodizonsaurem Kali bei einer Anzahl von Kaliumdarstellungen im hiesigen chemischen Laboratorium gewonnen wurde, gab mir die Veranlassung zu den nachstehenden Versuchen, bei welchen

*) Dessen Handb. der Chemie (4. Aufl.) V, 478.

**) Ann. Pharm. XI, 182.

ich meine Aufmerksamkeit hauptsächlich dem Wassergehalt einiger krokonsauren Salze zuwendete. Wie schon L. Gmelin gefunden hat, verliert das neutrale krokonsaure Kali den ganzen 2 Mol. ($2\,H_2O = 14{,}15$ pC.) betragenden Wassergehalt schon weit unter 100°, das 3 Mol. Wasser enthaltende Kupfersalz dagegen giebt davon 2 Mol. erst bei 100 bis 162° ab, das letzte Mol. läfst sich aus dem Salz nicht ohne Zersetzung abscheiden. Wie sich aus meiner, in der folgenden Abhandlung mitgetheilten Untersuchung über die Zusammensetzung der Rhodizonsäure ergiebt, unterscheiden sich Krokonsäure und Rhodizonsäure in mehreren ihrer Salze nur durch die Elemente des Wassers, welche in diesen schon nach ihrem äufseren Ansehen so verschiedenen Salzen dieser Säuren mit verschiedener Kraft gebunden sind. Von diesem Gesichtspunkte aus erschien es mir von Interesse, die Zusammensetzung einiger weiteren krokonsauren Salze und namentlich ihren Wassergehalt zu ermitteln.

Krokonsäure. — Schon L. Gmelin beobachtete, dafs die Krokonsäure durch Zerlegung des Bleisalzes nicht dargestellt werden kann. Die nach Gmelin's Angabe durch Behandeln von zerriebenem krokonsaurem Kali mit Alkohol unter vorsichtigem Zusatz von Schwefelsäure und Verdunsten der Lösung erhaltene Säure bildet blafs schwefelgelbe, in der braunrothen Mutterlauge eingebettete blätterige oder auch körnige Krystalle, welche im Vacuum über Schwefelsäure, noch leichter bei 100°, unter Wasserverlust trübe werden und zu einem hellgelben Pulver zerfallen. Die trockene Säure erleidet erst bei 120° eine beginnende Zersetzung, indem sich zuerst ein schwacher weifser krystallinischer Anflug und dann über 200°, unter Schwärzung des Rückstandes, ein gelbes Sublimat zeigt, welches seinerseits beim Erhitzen wieder zersetzt wird. Stets hinterläfst die Krokonsäure auch

beim raschen Erhitzen in einer Röhre eine bedeutende Menge Kohle.

0,292 Grm. der bei 100° getrockneten Säure gaben 0,759 Kohlensäure und 0,079 Wasser.

Dieſs entspricht :

		berechnet	gefunden
5 At. Kohlenstoff	60	42,25	42,07
2 At. Wasserstoff	2	1,41	1,67
5 At. Sauerstoff	80	56,34	56,26
	142	100,00	100,00.

0,287 Grm. der krystallisirten wasserhaltigen Säure verloren bei 100° 0,079 Wasser.

Dieselbe enthält hiernach 3 Mol. Wasser und hat die Formel $C_5H_2O_5 + 3\,H_2O$, welche verlangt :

		berechnet	gefunden
$C_5H_2O_5$	142	—	—
$3\,H_2O$	54	27,55	27,52
	196.		

Krokonsaurer Baryt. — Man erhält dieses Salz durch Vermischen einer mit Salzsäure schwach angesäuerten Auflösung von krokonsaurem Kali mit Chlorbaryum als citrongelben pulverigen Niederschlag, welcher ganz unlöslich ist in Wasser und in verdünnter Salzsäure und selbst sehr schwer löslich in heifser concentrirter Salzsäure. Die bei 100° getrocknete Verbindung hat folgende Zusammensetzung :

I. 0,7535 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,547 Kohlensäure und 0,070 Wasser.

0,322 gaben 0,249 schwefelsauren Baryt.

II. 0,6135 gaben 0,4405 Kohlensäure und 0,0575 Wasser.

0,362 gaben 0,279 schwefelsauren Baryt.

Dieſs entspricht :

			gefunden	
		berechnet	I.	II.
C_{10}	120	19,74	19,79	19,58
H_6	6	0,98	1,03	1,04
Ba_4	274	45,07	45,53	45,38
O_{18}	208	34,21	—	—
	608	100,00.		

Die Formel des Salzes ist hiernach $C_{10}H_6Ba_4O_{13} = 2C_5Ba_2O_5 + 3H_2O$. Auch beim Erhitzen auf 200° entweicht kein Wasser; bei schwacher Glühhitze verglimmt das Salz und wird schwarz.

Krokonsaurer Kalk. — Eine Auflösung von krokonsaurem Kali giebt mit Chlorcalcium eine gelbe pulverige Fällung von krokonsaurem Kalk, welcher sich wenig in Wasser und verdünnter Essigsäure, leichter in Mineralsäuren auflöst. Das Salz ist etwas löslicher in Wasser als der krokonsaure Baryt, sofern die Waschflüssigkeiten des ersteren durch Barytsalze gefällt werden.

I. 1,1515 Grm. des bei 100° getrockneten Kalksalzes gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 1,050 Kohlensäure und 0,2735 Wasser.
0,495 gaben 0,2875 schwefelsauren Kalk.

II. 0,629 von einer anderen Bereitung gaben 0,590 Kohlensäure und 0,157 Wasser.
0,217 gaben 0,126 schwefelsauren Kalk.

Dieſs entspricht :

		berechnet	gefunden I.	gefunden II.
C_5	60	25,64	24,89	25,58
H_6	6	2,56	2,64	2,77
Ca_2	40	17,09	17,08	17,07
O_8	108	54,71	—	—
	214	100,00.		

Der bei 100° getrocknete krokonsaure Kalk hat hiernach die Formel $C_5Ca_2O_5 + 3H_2O$; er verliert den 25,2 pC. betragenden Wassergehalt vollständig erst bei 160°.

Krokonsaures Bleioxyd. — Die wässerige Lösung des krokonsauren Kali's giebt mit neutralem essigsaurem Bleioxyd einen reichlichen flockigen citrongelben Niederschlag; die abfiltrirte Flüssigkeit ist vollkommen farblos und neutral. Der Niederschlag hat folgende Zusammensetzung :

I. 0,9747 Grm. des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,549 Kohlensäure und 0,116 Wasser.

0,907 gaben 0,715 schwefelsaures Bleioxyd.

II. 0,6785 gaben 0,532 schwefelsaures Bleioxyd.

Dieſs entspricht :

			gefunden	
		berechnet	I.	II.
C_5	60	15,65	15,36	—
H_4	4	1,04	1,32	—
Pb_2	207,4	54,09	53,89	53,60
O_7	112	21,22	—	—
	383,4	100,00.		

Das Salz hat hiernach die Formel $C_5Pb_2O_5 + 2\,H_2O$. Es verändert auch bei 100° sein Gewicht nicht; bei stärkerem Erhitzen wird es dunkel gelbbraun, beim Erkalten wieder gelb. Der Wassergehalt entweicht vollständig erst bei 180°, wie die nachfolgende Bestimmung zeigt :

0,907 Grm. verloren bei 180° 0,085 Wasser. Es entspricht dieſs :

$C_5Pb_2O_5$	347,4	90,62	—
$2\,H_2O$	36	9,38	9,37
	383,4	100,00.	

Krokonsaures Silberoxyd. — Die durch Fällung von neutralem krokonsaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd erhaltene Verbindung ist ein hell orangerother Niederschlag, welcher im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet ganz wasserfrei ist. Auch bei 120° ändert das Salz sein Gewicht nicht; beim stärkeren Erhitzen zerfällt es unter Funkensprühen, indem reines (kalifreies) Silber zurückbleibt.

I. 0,754 Grm. gaben 0,458 Kohlensäure und 0,011 Wasser (=0,16 pC. H).

0,8075 gaben 0,650 Chlorsilber.

II. 0,426 gaben 0,2575 Silber.

Dieſs entspricht der Formel $C_5Ag_2O_5$, welche verlangt :

			gefunden	
		berechnet	I.	II.
C_5	60	16,85	16,47	—
Ag_2	216	60,67	60,59	60,45
O_5	80	22,48	—	—
	356	100,00.		

Verhalten des krokonsauren Kali's zu Oxydationsmitteln. — Die auch bei grofser Verdünnung noch deutlich gelb gefärbte Lösung des neutralen krokonsauren Kalis wird durch übermangansaures Kali bei Gegenwart von Schwefelsäure leicht und schnell unter Bildung von Kohlensäure entfärbt. Dafs sich hierbei aus der Krokonsäure nur Kohlensäure erzeugt, ergiebt sich aus den nachstehenden volumetrischen Versuchen.

1 Grm. krystallisirtes lufttrockenes krokonsaures Kali wurde zu 150 CC. in Wasser gelöst.

15 CC. dieser Lösung erforderten zur völligen Oxydation in vier kaum von einander abweichenden Versuchen im Mittel 26,2 CC. einer Chamäleonlösung, von welcher 1 CC. 0,00972 Grm. Eisen = 0,001388 Sauerstoff entsprach.

1 Grm. krokonsaures Kali nahm hiernach 0,3637 Grm. Sauerstoff auf; 1 Mol. des Salzes (254,4 Th.) folglich sehr nahe 6 At. Sauerstoff (92,5 Th. statt 96) auf. Der Vorgang bei der Oxydation des krokonsauren Kalis mittelst übermangansauren Kalis wird demnach durch die Gleichung

$$C_5K_2O_5 + O_6 = 5\ CO_2 + K_2O$$

ausgedrückt.

Durch Chlor oder durch Salpetersäure wird die gelbe wässerige Lösung des krokonsauren Kali's, wie schon L. Gmelin und Liebig beobachteten, sogleich entfärbt. In der erwärmten Lösung des Salzes bewirkt jeder Tropfen der zugefügten Salpetersäure eine Entwickelung von Stickoxydgas, welchem keine Kohlensäure beigemengt ist. Mit Chlor erfolgt die Entfärbung ohne alle Gasentwickelung. Beim gelinden Verdampfen der entfärbten Flüssigkeit bleibt ein stark sauer reagirender Syrup, in welchem sich bei längerem Stehen Krystalle von Salpeter oder von Chlorkalium abscheiden, je nachdem die Entfärbung mit Salpetersäure oder mit Chlor bewirkt war. Der mit Salpetersäure erhaltene Syrup

bleibt auch bei längerem Stehen an der Luft vollkommen farblos, der mit Chlor dargestellte nimmt dagegen in der Regel eine gelbe bis bräunlichgelbe Farbe an. Die farblose Lösung zeigt gegen Reagentien in beiden Fällen dasselbe Verhalten, durch Chlor wie durch Salpetersäure entsteht dasselbe Oxydationsproduct der Krokonsäure. Kohlensäure oder Oxalsäure wird dabei nicht gebildet. Da der leicht erkennbare Umschlag der gelben Lösung des krokonsauren Kali's in die farblose des Oxydationsproducts mittelst Chlor die Aussicht bot, dafs auf volumetrischem Wege die Sauerstoffmenge ermittelbar sei, welche von dem krokonsauren Kali unter diesen Umständen aufgenommen wird, so habe ich mittelst Chlorwasser von bestimmtem Gehalt in dieser Richtung einige Versuche angestellt. Die Endreaction (das Auftreten des Chlorüberschusses) ist noch leichter erkennbar, wenn man der Lösung des krokonsauren Kali's einen Tropfen Indigsolution zufügt. Die Farbe der letzteren verschwindet erst nach völliger Umwandlung der Krokonsäure in das Oxydationsproduct.

10 CC. einer Lösung von krokonsaurem Kali (welche in 100 CC. 1 Grm. des krystallisirten Salzes enthielt) erforderten zur Oxydation in mehreren Versuchen 16,5 bis 16,6 CC. Chlorwasser. Der Gehalt des letzteren war mittelst einer Lösung von arseniger Säure und Jod festgestellt.

16,5 CC. Chlorwasser entsprachen im Mittel mehrerer nahe übereinstimmender Titrirversuche 8,36 CC. einer normalen ($^1/_{10}$) Lösung von arseniger Säure oder 0,00668 Sauerstoff, welche Sauerstoffmenge also von 0,1 Grm. krokonsaurem Kali aufgenommen wird. Auf 1 Mol. (254,4 Th.) des krystallisirten Salzes beträgt diefs sehr nahe (16,9 statt 16 Th.) 1 At. Sauerstoff.

Der durch Oxydation mittelst Chlor oder Salpetersäure aus der Krokonsäure entstehende Körper ist eine Säure,

welche, wie die nachstehenden Analysen des Baryt-, Blei- und Silbersalzes darthun, die Formel $C_5H_8O_9$ hat. Ich nenne diese Säure, da ihre wässerige Lösung wie die ihrer Alkalisalze farblos ist, *Leukonsäure*, nach Analogie der Krokonsäure und Rhodizonsäure, aus welchen sie entsteht. Ihre Bildung erklärt sich nach der Gleichung:

Krokonsäure Leukonsäure

$$C_5H_2O_5 + O + 3\,H_2O = C_5H_8O_9.$$

Leukonsaurer Baryt. — Vermischt man die mit Salpetersäure oder mit Chlorwasser entfärbte Lösung des krokonsauren Kali's mit Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaction, so erhält man einen flockigen gelblichweifsen Niederschlag, welcher mit kaltem Wasser ausgewaschen und im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet nachstehende Zusammensetzung besitzt.

0,5405 Grm. gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,2935 Kohlensäure und 0,0935 Wasser.

0,2585 gaben 0,213 schwefelsauren Baryt.

Diefs entspricht:

		berechnet	gefunden
C_5	60	14,7	14,8
H_5	5	1,2	1,9
Ba_2	205,5	48,4	48,5
O_9	144	35,3	—
	414,5	100,0.	

Das Salz hat hiernach die Formel $C_5H_6Ba_2O_9$.

Leukonsaures Silberoxyd. — Man erhält dieses Salz aus der mit Salpetersäure entfärbten Lösung des krokonsauren Kali's durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd nach vorherigem Neutralisiren mit reinem kohlensaurem Kali. Es bildet sich ein hellgelber, nach dem Trocknen im leeren Raum oder bei 100° grünlichgelber Niederschlag.

0,1465 Grm. gaben 0,089 metallisches Silber = 60,75 pC.

Die Formel $C_5H_5Ag_3O_9$ verlangt 60,78 pC. Silber.

Leukonsaures Bleioxyd. — Uebersättigt man die mit Salpetersäure entfärbte und verdünnte Lösung des krokonsauren Kali's schwach mit kohlensaurem Kali und dann mit Essigsäure, so erhält man auf Zusatz von neutralem essigsaurem Bleioxyd einen blafsgelben flockigen Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen über Schwefelsäure sich dunkler gelb färbt. Der Niederschlag entspricht in seiner Zusammensetzung den obigen leukonsauren Salzen :

I. 0,539 gaben 0,473 schwefelsaures Bleioxyd.
1,1055 „ 0,4695 Kohlensäure und 0,1015 Wasser.
II. 0,3335 „ 0,296 schwefelsaures Bleioxyd.
1,0242 „ 0,436 Kohlensäure und 0,1088 Wasser.
III. 0,2615 „ 0,2275 schwefelsaures Bleioxyd.
0,846 „ 0,378 Kohlensäure und 0,1015 Wasser.
IV. 0,3795 „ 0,3325 schwefelsaures Bleioxyd.

Diefs entspricht in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	11,58	11,61	12,18	—
Wasserstoff	1,02	1,18	1,33	—
Blei	59,99	60,66	59,47	59,89
Sauerstoff	27,41	26,55	27,02	—

Die Formel $C_5H_5Pb_3O_9$ verlangt :

		berechnet	Mittel der Analysen
C_5	60	11,54	11,79
H_5	5	0,96	1,17
Pb_3	311,1	59,81	60,00
O_9	144	27,69	27,04
	520,1	100,00	100,00

Neutralisirt man eine durch Chlor oder durch Salpetersäure entfärbte und verdünnte Lösung von krokonsaurem Kali mit Ammoniak, Kali, Natron oder auch deren kohlensauren Salzen, so zeigt sich beim Sättigungspunkt ein vorübergehender Farbenwechsel der Flüssigkeit aus farblos in purpurroth, bläulichroth in gelblich. Ist die Lösung concentrirter, so bildet sich beim Sättigen mit dem Alkali ein reichlicher

gelblichweifser amorpher Niederschlag; bei genügender Concentration erstarrt die Flüssigkeit breiartig. Der gebildete Niederschlag wird, wenn er durch Ammoniak erzeugt war, an der Luft rasch mifsfarbig, olivengrün bis braun; er ist in viel Wasser wieder vollständig löslich. Die durch ein fixes Alkali gefällte Verbindung ist unzweifelhaft ein leukonsaures Alkali, aber von einer anderen Sättigungsstufe als die vorstehend beschriebenen Salze. Ich habe die mit reinem kohlensaurem Kali aus der mit Chlorwasser entfärbten Lösung von krokonsaurem Kali ausgefällte und so weit thunlich mit Wasser gewaschene Verbindung der Analyse unterworfen, mit folgendem Resultat :

I. 0,764 Grm. des im Vacuum getrockneten Salzes gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,666 Kohlensäure und 0,2095 Wasser. 0,4325 gaben 0,1377 schwefelsaures Kali.

II. 0,297 „ 0,097 „ „

Es entspricht diefs nahezu der Formel $C_5H_7KO_9$, welche verlangt :

		berechnet	gefunden I.	II.
C_5	60	23,99	23,77	—
H_7	7	2,80	3,05	—
K	39,2	15,66	14,37	14,33
O_9	144	57,55	—	—
	250,2	100,00.		

In diesem Salz ist demnach nur ein basisches Wasserstoffatom der Leukonsäure durch Metall vertreten, in den übrigen leukonsauren Salzen dagegen drei Atome. Ein aus diesem schwerlöslichen Kalisalz durch Fällung mit Bleizucker bereitetes Bleisalz ergab einen Bleigehalt von 59,5 pC. Die Formel $C_5H_5Pb_3O_9$ verlangt 59,8 pC. Es ergiebt sich hieraus, dafs das schwer lösliche Alkalisalz (mit einem Atom Metall) noch unveränderte Leukonsäure enthält.

Vorstehende Versuche beweisen, wie ich glaube, dafs aus der Krokonsäure, $C_5H_2O_5$, welche zwei durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome enthält, durch Aufnahme von 1 At. Sauerstoff und 3 Mol. Wasser eine Säure sich bildet, in deren Molecül drei basische Wasserstoffatome enthalten sind. Aus der zweibasischen Krokonsäure entsteht die dreibasische Leukonsäure, deren Formeln typisch ausgedrückt sich wie nachstehend gestalten :

Krokonsäure	Leukonsäure
$\left.\begin{matrix}C_5O_3\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_5H_5O_6\\H_3\end{matrix}\right\}O_3.$

2. Ueber die Zusammensetzung und Entstehung der Rhodizonsäure ;

von *Demselben.*

Aus der bei der Kaliumbereitung als unangenehmes und gefährliches Nebenproduct stets auftretenden sogenannten „schwarzen Masse“ erhält man bekanntlich durch wiederholte und abwechselnde Behandlung mit Alkohol, wässerigem Weingeist und Wasser, unter vorsichtigem Zusatz einer Säure, ein tief rothes, im feuchten Zustande fast salbenartiges Pulver, welches von Berzelius und Wöhler zuerst beobachtet, von Heller*) in etwas gröfserer Menge dargestellt und als das Kalisalz der „*Rhodizonsäure*“ unterschieden wurde. Schon L. Gmelin fand, dafs dieses rothe Pulver beim Verdampfen seiner wässerigen Lösung an der Luft in das von ihm entdeckte krokonsaure Kali übergehe.

Heller glaubte aus seinen in mehrfacher Beziehung mangelhaften analytischen Versuchen schliefsen zu können,

*) Diese Annalen XXIV, 1.

die Rhodizonsäure habe die Formel C_3O_5, das Kalisalz sei C_3O_5, 2 KO, das Bleisalz C_3O_5, 3 PbO. Liebig, welcher schon früher *) gefunden hatte, dafs die direct bereitete Verbindung von Kohlenoxyd und Kalium sich mit tief rothgelber Farbe in Wasser löse und dafs diese Lösung beim Verdampfen, indem sie blafsgelb wird, neben krokonsaurem auch kleesaures Kali liefere, erschlofs hieraus vermuthungsweise für das Kohlenoxydkalium die Formel C_7O_7, K_2, für das durch Oxydation daraus entstehende Product (das jetzige rhodizonsaure Kali) die Formel C_7O_7, 2 KO oder C_7O_7, 3 KO. Letzterer Ausdruck [von Gmelin **) verdoppelt und $C_{14}K_6O_{10}$ geschrieben] schien eine Stütze zu erhalten in der Analyse eines von Thaulow ***) aus rhodizonsaurem Kali dargestellten Bleisalzes, deren Ergebnisse der Formel C_7O_7, 3 PbO entsprachen.

Durch eine sorgfältige Ermittelung des Gewichtsverhältnisses, in welchem Kalium mit Kohlenoxyd sich verbindet, hat B. C. Brodie †) die bisher nicht erledigte Frage über die Zusammensetzung des Kohlenoxydkaliums, für die mit Kohlenoxyd gesättigte Verbindung wenigstens, zum Abschlufs gebracht. Brodie nimmt an, die dunkelrothe, krystallinische und explosive Verbindung $\overline{C}\overline{O}$, K oder $\overline{C}_2\overline{O}_2$, K_2, welche sich beim Sättigen von Kalium mit Kohlenoxyd bildet, sei ein Gemenge von wasserfreiem Kali mit rhodizonsaurem Kali; sie zerfalle, mit Alkohol vorsichtig zusammengebracht, ohne Gasentwickelung und unter Abgabe von $^2/_5$ des Kaliumgehaltes, in Kali und rhodizonsaures Kali, nach der Gleichung:

Kohlenoxydkalium		Kali		rhodizonsaures Kali
$5\ \overline{C}_2\overline{O}_2K_2$	=	$2\ K_2\overline{O}$	+	$\overline{C}_{10}\overline{O}_8K_6$.

*) Diese Annalen XI, 182.

**) Handb. d. Chemie (4. Aufl.) V, 488.

***) Diese Annalen XXVII, 1.

†) Chem. Soc. Qu. J. XII, 296; diese Annalen CXIII, 358.

Versuche, welche Brodie anstellte, um die Zusammensetzung der Rhodizonsäure durch Analyse des Barytsalzes festzustellen, waren wegen der leichten Veränderlichkeit des Salzes ohne Erfolg. Brodie hebt noch hervor, dafs er bei dem Uebergang der Rhodizonsäure in Krokonsäure niemals die Bildung von Oxalsäure beobachtet habe. Er betrachtet, von obiger hypothetischen Formel des rhodizonsauren Kalis ausgehend, die Bildung der Krokonsäure als bedingt durch eine Aufnahme von Sauerstoff und Wasser, unter Austreten von Kalihydrat, nach der Gleichung :

Rhodizons. Kali — Krokons. Kali

$$C_{10}O_8K_6 + H_2O + O_8 = 2\,(C_5O_5K_2) + KHO.$$

Ich wende mich nun zu den von mir angestellten Versuchen, die Zusammensetzung der Rhodizonsäure auf directem Wege zu ermitteln. Als Ausgangspunkt hierzu diente das dunkel cochenillerothe Pulver, welches durch geeignete Behandlung aus der sogenannten „schwarzen Masse“ gewonnen wird. Letztere stammte von einer Anzahl von Kaliumdestillationen, welche im hiesigen chemischen Laboratorium ausgeführt wurden. Diese Masse ist selten oder nie gleich in ihrem Gehalt an dem Körper, aus welchem sich das rhodizonsaure Kali bildet. Das Product einiger Destillationen war daran verhältnifsmäfsig reich, von anderen wurde nur sehr wenig erhalten. Immerhin war die ganze Menge des mir zu Gebote stehenden Körpers keine beträchtliche und zur Lösung aller sich aufdrängenden Fragen leider ungenügende.

Das Verfahren, nach welchem ich das rhodizonsaure Kali aus der schwarzen Masse darstellte, war — mit einer wesentlichen Modification jedoch — dasselbe, welches andere Chemiker und namentlich Heller befolgten. Das durch Schlämmen mittelst Steinöl von gröfseren Kaliumpartikelchen möglichst befreite feine schwarze Pulver wurde nach dem

Abpressen des meisten Steinöls wiederholt zuerst mit starkem Alhohol, dann mit wässerigem Weingeist (dem zuletzt etwas Essigsäure zugefügt war) angerührt, bis die abgegossenen Lösungen nicht mehr gefärbt waren und mehr und mehr ihre alkalische Reaction verloren. Das sich hierbei bildende fast salbenartige hellgelbrothe, an der Luft mehr und mehr kermesroth werdende Pulver wurde dann mit verdünntem Weingeist vollständig ausgewaschen und über Schwefelsäure im leeren Raum getrocknet. Das so erhaltene Product läfst sich ohne Veränderung aufbewahren; es ist rhodizonsaures Kali, welches nur eine kleine, bei verschiedenen Bereitungen aber wechselnde Menge von höchst fein zertheilter Kohle enthält, von welcher es auf mechanischem Wege, ohne das Salz aufzulösen, nicht getrennt werden kann. Es ist frei von krokonsaurem und kleesaurem Kali. Verwendet man, wie diefs Heller vorschreibt, zur völligen Entziehung des vorhandenen oder sich bildenden freien Kali's verdünnten Weingeist, welcher mit Schwefelsäure (statt mit Essigsäure) angesäuert ist, so enthält das gewonnene rhodizonsaure Kali stets und meist nicht unbeträchtliche Mengen von schwefelsaurem Kali, von welchem es nicht wohl zu befreien ist. Aus diesem Schwefelsäuregehalt erklärt sich ohne Zweifel der mit meinen unten anzuführenden Bestimmungen sonst nicht in Einklang zu bringende, weit gröfsere Bleigehalt des von Heller analysirten rhodizonsauren Bleioxyds.

Von den Salzen der Rhodizonsäure habe ich das Kali-, Baryt-, Blei- und Silbersalz auf ihre Zusammensetzung untersucht. Zur Isolirung der Säure selbst fehlte es mir an Material.

Rhodizonsaures Kali. — Das nach obigem Verfahren bereitete Salz bildet ein kermes- bis cochenillerothes, sammetartig anzufühlendes Pulver, welches völlig getrocknet an der Luft sich nicht verändert. Es ist in kaltem Wasser uud zwar in

etwa 150 Th. nur träge auflöslich, in heifsem Wasser löst es sich weit rascher; in Weingeist ist es unlöslich. Die wässerige Lösung ist, je nach der Concentration mehr oder weniger dunkel rothgelb und verhält sich gegen Reactionspapiere vollkommen neutral. Bei Luftabschlufs ändert sich weder die Farbe noch die neutrale Beschaffenheit dieser Lösung. Durch Alkalien wird sie rasch blafsgelb. Ich komme darauf unten zurück.

Obwohl wegen des nie fehlenden Gehalts an fein zertheilter Kohle die Analyse des Kalisalzes voraussichtlich keine Zahlen geben konnte, welchen für die Festsetzung der Zusammensetzung der Rhodizonsäure vollgültiges Stimmrecht beizulegen war, habe ich doch einige Bestimmungen vorgenommen. Das im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknete Salz enthält Wasser, welches theils bei 100°, vollständiger erst zwischen 150 und 180° entweicht. Aber auch bei stärkerem Erhitzen erhält man das Salz nicht wasserstofffrei, wodurch es sich wesentlich von dem krokonsauren Kali unterscheidet. Um bei den nachstehenden Bestimmungen den durch die beigemengte Kohle bedingten Fehler so weit thunlich eliminiren zu können, ermittelte ich in einer Portion des möglichst reinen und zur Analyse verwendeten Salzes den Kohlegehalt durch Abfiltriren desselben. Er betrug 1,7 pC.

In den nachstehenden Zahlen ist dieser Kohlegehalt schon in Abrechnung gebracht.

a. *Im leeren Raum getrocknetes Salz.*

I. 0,6805 Grm. verloren bei 120 bis 150° 0,0445 Wasser = 6,5 pC

II. 0,634 Grm. verloren 0,047 HO = 7,4 pC.

Das Salz erleidet auch über 150° noch einen Gewichtsverlust, welcher in einem Versuch auf 9 pC. stieg.

I. 0,291 Grm. Salz gaben 0,2005 schwefels. Kali = 30,97 pC. K.

II. 0,634 Grm. Salz gaben 0,434 schwefels. Kali = 30,75 pC. K.

I. 0,7425 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,69 Kohlensäure und 0,097 Wasser.

Es berechnet sich hieraus mit der oben angedeuteten Correction für den Kohlenstoff :

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
C_5	60	23,58	23,64	—
H_4	4	1,57	1,45	—
K_2	78,4	30,82	30,97	30,75
O_7	112,0	44,03	—	—
	254,4	100,00.		

Wenn das im Vacuum getrocknete Salz $C_5H_2K_2O_6 + H_2O$ bei 120 bis 150° 1 Mol. Wasser verliert, so beträgt dieſs 7,0 pC.; gefunden wurden im Mittel 6,9 pC.

b. *Bei 120 bis 150° getrocknetes Salz.*

I. 0,4475 Grm. gaben 0,3345 schwefels. Kali.
0,743 „ „ 0,7385 Kohlensäure und 0,071 Wasser.
II. 0,588 „ „ 0,434 schwefels. Kali.

Es entspricht dieſs :

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
C_5	60	25,38	25,28	—
H_2	2	0,85	1,04	—
K_2	78,4	33,16	33,58	33,20
O_6	96	40,61	—	—
	236,4	100,00.		

Nach diesen Analysen hat das im Vacuum getrocknete rhodizonsaure Kali dieselbe Zusammensetzung, wie das krystallisirte krokonsaure Kali. Letzteres unterscheidet sich aber von ersterem, abgesehen von dem chemischen Verhalten, wesentlich darin, dafs es den ganzen Wassergehalt mit Leichtigkeit verliert, was mit dem rhodizonsauren Kali nicht der Fall ist.

Rhodizonsaurer Baryt. — Vermischt man die frisch bereitete Lösung des rhodizonsauren Kali's mit Chlorbaryum, so entsteht ein schön dunkelrother Niederschlag, ohne dafs die neutrale Reaction der Lösung sich ändert. In Berührung

mit verdünnter Salzsäure ändert sich die Farbe der Fällung in Carminroth. Nach dem Trocknen bildet das ausgewaschene Barytsalz ein dunkelbraunes Pulver, welches unter dem Polirstahl einen grüngelben Glanz, ähnlich den Flügeldecken der Canthariden, annimmt. Von ganz constanter Zusammensetzung konnte das Salz, wie die nachstehenden Analysen darthun, bei verschiedenen Bereitungen nicht erhalten werden. Es ist jedoch unverkennbar, dafs seine Zusammensetzung der des Kalisalzes entspricht. Ich habe die im leeren Raum und die bei 100° getrocknete Verbindung analysirt.

a. *Im leeren Raum getrocknetes Salz* :

I. 0,7717 Grm. verloren bei 100° 0,0516 Wasser = 6,7 pC.
0,2835 „ gaben 0,2100 schwefels. Baryt.
0,7717 „ „ 0,560 Kohlensäure und 0,120 Wasser.

II. 0,862 „ verloren bei 100° 0,0546 Wasser = 6,3 pC.
0,2555 „ gaben 0,1875 schwefelsauren Baryt.
0,862 „ „ 0,597 Kohlensäure und 0,138 Wasser.

III. 0,584 „ verloren 0,037 Wasser = 6,3 pC.
0,500 „ gaben 0,360 schwefels. Baryt.

Es entspricht diefs der Formel $C_5H_4Ba_2O_7 = C_5H_2Ba_2O_6 + H_2O$, welche verlangt :

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	Mittel
C_4	60	19,16	19,78	18,89	—	19,33
H_4	4	1,27	1,73	1,78	—	1,75
Ba_2	137	43,77	43,62	43,21	42,40	43,08
O_7	112	35,80	—	—	—	—
	313	100,00.				

Der berechnete Wasserverlust beträgt für 1 Mol. 5,7 pC. Man erkennt auch hier die Aehnlichkeit in der Zusammensetzung des krokonsauren und rhodizonsauren Baryts :

Rhodizons. Baryt (im Vacuum getrocknet) $C_5H_2Ba_2O_6 + H_2O$

Krokons. Baryt (bei 200°) $2(C_5Ba_2O_5) + 3H_2O$.

b. *Bei 100° getrocknet* :

I. 0,807 Grm. gaben (mit chroms. Bleioxyd) 0,597 Kohlensäure und 0,0835 Wasser.

0,359 Grm. gaben 0,2705 schwefels. Baryt.

II. 0,555 Grm. gaben, im Platinschiffchen mit Sauerstoff verbrannt (neben 0,357 kohlensaurem und daraus 0,4212 schwefels. Baryt), im Ganzen 0,4112 Kohlensäure und 0,060 Wasser.

III. 0,990 Grm. gaben mit chroms. Bleioxyd 0,708 Kohlensäure und 0,111 Wasser.

0,452 Grm. gaben 0,3495 schwefels. Baryt.

IV. 0,547 Grm. gaben 0,411 schwefels. Baryt.

V. 0,3695 Grm. gaben 0,2855 schwefels. Baryt.

VI. 0,531 Grm. gaben 0,431 schwefels. Baryt.

Diese analytischen Ergebnisse entsprechen wenigstens annähernd der Formel $C_5H_2Ba_2O_6$, welche verlangt :

	berechnet		gefunden						
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel
C_5	60	20,34	20,16	20,26	19,50	—	—	—	19,97
H_2	2	0,68	1,14	1,20	1,24	—	—	—	1,19
Ba_2	137	46,44	44,40	45,50	45,46	44,23	44,77	47,79	45,36
O_6	96	32,54	—	—	—	—	—	—	—
	295	100,00.							

Der gefundene Baryumgehalt ist in der Mehrzahl dieser Analysen um 1 bis 2 pC. niedriger, als die Theorie verlangt. Das Salz VI (mit 47,79 pC. Baryum) war aus einer mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösung des rhodizonsauren Kali's mittelst Chorbaryum ausgefällt und mit verdünntem Weingeist gewaschen. Es unterschied sich von den anderen (mit Wasser ausgewaschenen) Barytsalzen noch dadurch, dafs es nach dem Trocknen im leeren Raum beim Erhitzen auf 100° nichts an Gewicht verlor.

Rhodizonsaures Bleioxyd. — Dieses Salz ist das einzige, von welchem einige von Heller und von Thaulow ausgeführte Versuche vorliegen, die Zusammensetzung der Rhodizonsäure zu ermitteln. Die von beiden Chemikern erhaltenen Zahlen

	Heller			Thaulow		
	C	Pb	O	C	Pb	O
in 100 Theilen	4,5	79,0	16,5	9,8	71,6	18,6

stimmen weder unter sich, noch mit denen meiner Analysen überein. Den wahrscheinlichen Grund (Schwefelsäuregehalt des rhodizonsauren Kali's) des von Heller gefundenen hohen Bleigehalts habe ich schon oben angedeutet. Thaulow hat die Analyse nur einmal und mit sehr wenig Salz ausgeführt. Beide Chemiker haben den Wasser- oder Wasserstoffgehalt des Salzes übersehen.

Vermischt man die frisch bereitete und neutral reagirende wässerige Lösung des rhodizonsauren Kali's mit neutralem essigsaurem Bleioxyd, so entsteht ein reichlicher dunkelrother flockiger Niederschlag. Die überstehende Flüssigkeit nimmt hierbei eine schwach aber deutlich saure Reaction an, das Filtrat ist farblos. Der Niederschlag hat annähernd dieselbe Zusammensetzung, gleichgültig ob man das rhodizonsaure Kali vor der Fällung durch Essigsäure ansäuert, oder nicht. Das mit Wasser gut ausgewaschene Bleisalz nimmt beim Trocknen, selbst im leeren Raum, eine dunklere Färbung an; es wird violettschwarz bis tief blauschwarz. Obwohl es mir nicht gelungen ist, das rhodizonsaure Bleioxyd von ganz constanter Zusammensetzung zu erhalten, so lassen doch die nachstehenden zahlreichen Bestimmungen kaum einen Zweifel über die Constitution der Verbindung, um so mehr, als zu den Analysen Bleisalze von verschiedener Fällung und selbst von verschiedener Bereitung des Kalisalzes verwendet wurden.

a. *Analyse des im leeren Raum getrockneten Salzes.* — Das ohne Anwendung von Wärme getrocknete rhodizonsaure Bleioxyd enthält Wasser, welches bei 100 bis 120° nur schwierig vollständig entweicht; über 130° scheint Zersetzung einzutreten.

0,489 Grm. verloren bei 100° 0,0138 = 2,8 pC.
0,831 „ „ „ 120° 0,036 = 4,3 „
0,0823 „ „ „ 110° 0,0451 = 4,2 „

Im Mittel also = 3,8 pC.

I. 1,331 Grm. gaben 0,600 Kohlensäure und 0,0835 Wasser.
0,489 „ „ 0,4555 schwefelsaures Bleioxyd.
II. 1,0823 „ „ 0,5165 Kohlensäure und 0,0875 Wasser.
0,3885 „ „ 0,363 schwefelsaures Bleioxyd.
III. 0,475 „ „ 0,444 „ „
IV. 0,706 „ „ 0,659 „ „

Auf 100 Theile berechnet sich hieraus :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	12,29	13,01	—	—
Wasserstoff	0,69	0,89	—	—
Blei	63,47	63,87	63,48	63,81.

Annähernd entsprechen diese Zahlen der Formel $C_5H_3Pb_3O_7$ = $C_5HPb_3O_6 + H_2O$, welche verlangt :

	berechnet		gefundenes Mittel
C_5	60	12,34	12,65
H_3	3	0,62	0,79
Pb_3	310,5	64,29	63,66
O_7	112	23,04	—
	485,5	100,00.	

Wenn beim Erhitzen dieses Salzes auf 100 bis 120° 1 Mol. Wasser entweicht, so beträgt der Gewichtsverlust 3,7 pC. Gefunden wurden im Mittel 3,8 pC.

b. *Bei 100 bis 120° getrocknetes Salz* :

I. 1,7828 Grm. (bei 100°) gaben 0,8235 Kohlensäure und 0,075 Wasser.
0,545 Grm. (bei 100°) gaben 0,518 schwefels. Blei.
II. 1,2982 Grm. (bei 100°) gaben 0,600 Kohlensäure und 0,050 Wasser.
0,4755 Grm. (bei 100°) gaben 0,4555 schwefels. Blei.
III. 1,438 Grm. (bei 100°) gaben 0,659 Kohlensäure und 0,063 Wasser.
0,378 Grm. (bei 100°) gaben 0,3585 schwefels. Blei.

IV. 1,370 Grm. (bei 100°) gaben 0,6215 Kohlensäure und 0,082 Wasser.

0,3915 Grm. (bei 100°) gaben 0,3735 schwefels. Blei.

V. 1,3842 Grm. (bei 120°) gaben 0,616 Kohlensäure und 0,063 Wasser.

0,795 Grm. (bei 120°) gaben 0,7505 schwefels. Blei.

VI. 1,3595 Grm. (bei 120°) gaben 0,590 Kohlensäure und 0,051 Wasser.

0,6955 Grm. (bei 120°) gaben 0,6565 schwefels. Blei.

VII. 0,677 „ „ „ „ 0,6415 „ „

In Procenten berechnet sich hieraus :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kohlenstoff	12,60	12,60	12,49	12,37	12,14	11,84	—
Wasserstoff	0,46	0,43	0,49	0,65	0,65	0,42	—
Blei	64,97	65,48	64,80	65,22	64,52	64,52	64,78.

Die Formel $C_5HPb_3O_6$ verlangt :

		in 100 Theilen	Mittel der Analysen
C_5	60	12,82	12,34
H	1	0,21	0,51
Pb_3	310,5	66,46	64,90
O_6	96	20,50	—
	467,5	100,00.	

Der gefundene Bleigehalt ist nach diesen Analysen um 1,5 pC. geringer, als die Theorie verlangt, und nur zögernd habe ich mich defshalb für obige Formel entschieden. Möglicherweise bilden sich bei der Fällung des rhodizonsauren Kali's mit Bleizucker zwei Salze, etwa von den Formeln $C_5H_2Pb_2O_6$ und $C_5HPb_3O_6$, nach Umständen in wechselnden Verhältnissen. Es würde diefs den geringeren Bleigehalt erklären. Wenn man das rhodizonsaure Bleioxyd nicht als ein basisches Salz betrachten will, so deutet die (bei dem Silbersalz sich wiederholende) Thatsache, dafs die überstehende Flüssigkeit bei der Fällung des neutral reagirenden Kalisalzes eine saure Reaction annimmt, wie bei dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron darauf hin, dafs in der Blei- und Silberverbindung eine gröfsere Menge Wasserstoff

durch Metall vertreten ist, als in der Kalium- und Baryumverbindung. Die Rhodizonsäure wäre danach eine dreibasische Säure. Für den Umstand, dafs bei der Fällung des rhodizonsauren Kali's mit essigsaurem Bleioxyd nicht die ganze Menge der Rhodizonsäure in das Salz mit 3 At. Blei verwandelt wird, spricht noch der folgende Versuch, durch welchen ich die Menge des Bleisalzes ermittelte, welche aus einer gewogenen Menge des (möglichst reinen) Kalisalzes erhalten wird.

2,72 Grm. rhodizonsaures Kali (im Vacuum getrocknet) wurden in wässeriger Lösung durch essigsaures Bleioxyd vollkommen ausgefällt, der gut ausgewaschene Niederschlag im leeren Raum getrocknet und gewogen. Sein Gewicht betrug 4,788 Grm. Wenn sich das Kalisalz $C_6H_4K_2O_7$ (254,4 Th.) geradezu in das Bleisalz $C_6H_3Pb_3O_7$ (485,5 Th.) umsetzte, so hätten 5,15 Grm. erhalten werden müssen. Die Differenz beträgt 0,37 Grm., und ist, mit Rücksicht auf die innerhalb gewisser Grenzen stets schwankende Zusammensetzung der rhodizonsauren Salze, gerade keine sehr beträchtliche.

Rhodizonsaures Silberoxyd. — Tropft man die etwas verdünnte neutrale Lösung des rhodizonsauren Kali's in eine neutrale Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, in der Art, dafs letzteres im Ueberschufs bleibt, so erhält man einen dunkel purpurrothen, sich leicht absetzenden Niederschlag. Die überstehende farblose Lösung reagirt bei nicht zu grofser Verdünnung entschieden sauer. Der Niederschlag ist etwas löslich in reinem Wasser, sofern beim Auswaschen die Waschflüssigkeit zuerst farblos, dann purpurroth gefärbt abläuft. Beim Trocknen im Vacuum nimmt das Salz metallgrünen Glanz an und bildet dünne Häutchen, welche sich nur schwierig
m Filtrum ablösen. Seine Zusammensetzung schwankt, wie
der anderen rhodizonsauren Salze, und es ist mir nur

einmal gelungen, ein Salz zu erhalten, welches mit der angenommenen Formel der Rhodizonsäure in Einklang zu bringen ist. Es gab nachstehende Zahlen :

0,7805 Grm. des im Vacuum getrockneten Salzes gaben 0,358 Kohlensäure und 0,036 Wasser.

0,5235 Grm. gaben 0,459 Chlorsilber.

0,250 Grm. gaben 0,165 metallisches Silber.

Die Formel $C_5HAg_3O_6$ verlangt :

	berechnet		gefunden	
C_5	60	12,47	12,51	—
H	1	0,21	0,51	—
Ag_3	324	66,98	65,99	66,0
O_6	96	20,34	—	—
	481	100,00.		

Ein Silbersalz von einer anderen Bereitung gab 13,93 pC. Kohlenstoff, 0,73 pC. Wasserstoff und 65,8 pC. Silber; ein drittes gab 64,84 pC. Silber, welcher letztere Silbergehalt der Formel $C_5H_3Ag_3O_7$ (berechnet 64,9 pC. Ag) entsprechen würde.

Als wahrscheinlichster Ausdruck für die Zusammensetzung der Rhodizonsäure ergiebt sich aus den von mir ausgeführten Analysen ihrer Salze die Formel $C_5H_4O_6$. Die Zusammensetzung des Blei- und Silbersalzes deuten darauf hin, wie schon oben erwähnt, dafs die Rhodizonsäure, wie auch die aus der Krokonsäure entstehende Leukonsäure, eine dreibasische, auf 3 Mol. Wasser zurückführbare Säure ist. Die Formeln der Krokonsäure, Leukonsäure und Rhodizonsäure und ihrer untersuchten Salze nehmen dann in typischer Ausdrucksweise die nachstehende Form an :

	Krokonsäure	Leuconsäure	Rhodizonsäure
Freie Säure :	$\left.\begin{matrix}C_5O_3\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + 3H_2O$	$\left.\begin{matrix}C_5H_5O_6\\H_3\end{matrix}\right\}O_3(?)$	$\left.\begin{matrix}C_5HO_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3(?)$
Kalisalz (Gmelin) :	$\left.\begin{matrix}C_5O_3\\K_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2H_2O$	$\left.\begin{matrix}C_5H_5O_6\\H_2\\K\end{matrix}\right\}O_3$	$\left.\begin{matrix}C_5HO_3\\H\\K_2\end{matrix}\right\}O_3$(b.120°)

	Krokonsäure	Leukonsäure	Rhodizonsäure
Barytsalz :	$2\,\left.\begin{matrix}C_5O_3\\Ba_2\end{matrix}\right\}O_2 + 3H_2O$	$\left.\begin{matrix}C_5H_5O_6\\Ba_3\end{matrix}\right\}O_3$	$\left.\begin{matrix}C_5HO_3\\H\\Ba_2\end{matrix}\right\}O_3$ (b. 120°)
Kalksalz :	$\left.\begin{matrix}C_5O_3\\Ca_2\end{matrix}\right\}O_2 + 3H_2O$		
Kupfersalz (Gmel.):	$\left.\begin{matrix}C_5O_3\\Cu_2\end{matrix}\right\}O_2 + 3H_2O$		
Bleisalz :	$\left.\begin{matrix}C_5O_3\\Pb_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2H_2O$	$\left.\begin{matrix}C_5H_5O_6\\Pb_3\end{matrix}\right\}O_3$	$\left.\begin{matrix}C_5HO_3\\Pb_3\end{matrix}\right\}O_3$ (b. 120°)
Silbersalz :	$\left.\begin{matrix}C_5O_3\\Ag_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_5H_5O_6\\Ag_3\end{matrix}\right\}O_3$	$\left.\begin{matrix}C_5HO_3\\Ag_3\end{matrix}\right\}O_3$.

Die Krokonsäure ist hiernach zweibasisch, die Leukonsäure und Rhodizonsäure dagegen sind dreibasisch. Letztere zeigt mit der dreibasischen Phosphorsäure und auch mit verwandten mehratomigen organischen Säuren darin eine characteristische Aehnlichkeit, dafs die aufserhalb der Radicalatomgruppe stehenden Wasserstoffatome vollständiger durch schwere Metalle als durch die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden ersetzt werden. Die Existenz des in der vorhergehenden Abhandlung S. 186 angedeuteten leukonsauren Kali's $C_5H_7KO_9$ spricht für ein ähnliches Verhältnifs bei der dreibasischen Leukonsäure.

Ich wende mich nun zur Frage über die Entstehung der Krokonsäure aus der Rhodizonsäure und der letzteren aus dem Kohlenoxydkalium.

Vergleicht man die Formel der Krokonsäure, $C_5H_2O_5$, mit der von mir wenigstens als wahrscheinlich für die Rhodizonsäure ermittelten, $C_5H_4O_6$, so erkennt man sogleich, dafs beide sich nur durch die Elemente von einem Molecül Wasser unterscheiden, welches die Krokonsäure weniger enthält. Der Uebergang der Rhodizonsäure in Krokonsäure, oder vielmehr die Umwandlung des rhodizonsauren Kali's in krokonsaures, kann sonach nur in dem Austreten von einem Wasser aus dem rothen Salze bestehen, welches wirkung von Wasser aus Kohlenoxydkalium, oder,

was ohne Zweifel dasselbe ist, aus der schwarzen Masse der Kaliumbereitung sich bildet. Die bisher vermuthete gleichzeitige Bildung der Oxalsäure neben Krokonsäure, also die *Spaltung* der Rhodizonsäure in beide genannten Säure nach einer einfachen Gleichung, ist dann nicht mehr ein nothwendiger Factor zur Erklärung der Entstehung der Krokonsäure. In der That steht auch das ganze Verhalten des rhodizonsauren Kali's hiermit in Einklang.

Die rothgelbe, völlig *neutrale* Lösung des möglichst reinen rhodizonsauren Kali's hinterläfst im Wasserbade verdampft selbst bei Luftzutritt einen rothbraunen amorphen Rückstand, welcher sich in Wasser wieder vollständig mit derselben Farbe und ohne Aenderung der Reaction auflöst. Die oxalsäurefreie Auflösung verhält sich im Wesentlichen noch ganz wie die ursprüngliche. Selbst bei mehrtägiger Berührung mit Sauerstoffgas über Quecksilber verändert die neutrale Lösung des rhodizonsauren Kali's das Volum des Gases nicht oder nur unbedeutend. Versetzt man aber die Lösung des rhodizonsauren Kali's mit etwas ätzendem oder auch kohlensaurem Alkali, so findet eine langsame aber nicht unbeträchtliche Sauerstoffaufnahme statt *). Die Lösung wird hierbei mifsfarbig, braun und liefert beim Verdampfen neben krokonsaurem und oxalsaurem Kali eine nicht unbedeutende Menge einer schwarzbraunen, extractartigen und nicht krystallisirbaren Substanz. Da der krokonsaure Kalk löslich ist in Essigsäure und der krokonsaure Baryt sich in verdünnten Säuren nur sehr wenig löst, so war hiermit die Möglichkeit einer wenigstens annähernden quantitativen Bestimmung der beiden Säuren gegeben. Wiederholte, in dieser Richtung

*) 0,2 Grm. rhodizonsaures Kali, in 40 CC. Wasser gelöst, absorbirten, nach Zusatz von 10 CC. Kalilauge, in drei Wochen 15 CC. Sauerstoffgas.

angestellte Versuche überzeugten mich indessen, dafs hierbei eine einfache Spaltung der Rhodizonsäure in Krokonsäure und Oxalsäure nicht stattfindet. Sowohl das Verhältnifs wie die Menge der beiden Säuren waren bei verschiedenen Versuchen verschieden und stets nur einem Bruchtheil des Kohlenstoffgehalts des ursprünglichen Salzes entsprechend, wonach es wahrscheinlich ist, dafs die durch den Sauerstoff eingeleitete Zersetzung des rhodizonsauren Kali's sich auch auf das gebildete krokonsaure Kali fortpflanzt. Eine Auflösung von *reinem* krokonsaurem Kali verändert sich mit Sauerstoffgas in Berührung auch im alkalischen Zustande nicht im Mindesten. Eine mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung von rhodizonsaurem Kali wird durch übermangansaures Kali ähnlich wie das krokonsaure Kali unter Bildung von Kohlensäure oxydirt. Die Endreaction ist jedoch schwieriger zu erkennen, da die Entfärbung der Chamäleonlösung zuletzt nur sehr langsam stattfindet. Ich habe versucht, auf diesem Wege einen weiteren Stützpunkt zu gewinnen für die Beurtheilung der Zusammensetzung der Rhodizonsäure, allein nur mit unsicherem Erfolg, was wohl, zum Theil wenigstens, der nicht völligen Reinheit des Kalisalzes zuzuschreiben ist.

1 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes rhodizonsaures Kali wurde in Wasser zu 200 CC. gelöst und je 20 oder 40 CC. dieser Lösung mit übermangansaurem Kali (von welchem 1 CC. = 0,00972 Eisen = 0,00138 Sauerstoff) titrirt. Im Mittel mehrerer Versuche erforderten 20 CC. rhodizonsaures Kali 21,5 CC. Chamäleonlösung (=0,02984 Sauerstoff). 254 Th. rhodizonsaures Kali (1 Mol. = $C_6H_4K_2O_7$) nehmen hiernach nahezu 5 At. Sauerstoff (75,6 Th.) auf. Die Gleichung : $C_6H_4K_2O_7 + O_6 = 5CO_2 + H_4O_2 + K_2O$ erfordert aber 6 At. (96 Th.) Sauerstoff.

Durch verdünnte Salpetersäure oder Chlorwasser wird die Lösung des rhodizonsauren Kali's mit Leichtigkeit entfärbt, ohne dafs sich Oxalsäure erzeugt. Die entfärbte und vorsichtig neutralisirte Lösung giebt mit Blei-, Kalk- und Barytsalzen gelblich-weifse Niederschläge; sie scheint das auf gleichem Wege entstehende Oxydationsproduct der Krokonsäure, nämlich Leukonsäure, zu enthalten, wie die nachfolgenden Bestimmungen darthun.

0,233 Grm. eines aus der mit Salpetersäure entfärbten Lösung ausgefällten Bleisalzes gaben 0,223 schwefelsaures Blei = 61,08 pC. Blei. Das leukonsaure Bleioxyd, $C_5H_5Pb_3O_9$, enthält 59,8 pC. Blei. — Die mit Chlorwasser entfärbte Lösung lieferte durch vorsichtiges Neutralisiren mit Barytwasser ein Barytsalz, von welchem 0,231 Grm. 0,223 schwefelsauren Baryt, entsprechend 48,5 pC. Baryum, gaben. Der leukonsaure Baryt, $C_5H_5Ba_3O_9$, enthält 48,4 pC. Baryum.

Auch durch nicht oxydirend wirkende Säuren, wie Salzsäure, Essigsäure, wird die Lösung des rhodizonsauren Kali's entfärbt, um so leichter, je verdünnter und je weniger frisch bereitet dieselbe ist. Die Lösung nimmt aber beim Uebersättigen mit Ammoniak die ursprüngliche Farbe wieder an. Mit Ammoniak einige Zeit im Sieden erhalten, verliert die frisch bereitete concentrirte Lösung nur sehr langsam und unvollständig ihre Farbe. Blei- und Barytsalze erzeugen dann in der (oxalsäurefreien) Lösung nicht mehr einen rothen, sondern einen schmutzig-gelben, bisweilen fast olivengrünen Niederschlag. Durch einige Tropfen Kalilauge wird die rothgelbe Farbe der Lösung des rhodizonsauren Kali's zuerst dunkelrothbraun, dann beim gelinden Erwärmen sogleich hellgrünlichgelb, in verdünnterer Flüssigkeit rein gelb; beim Uebersättigen mit einer Säure wird die gelbe Lösung farblos. Die mit Alkalien entfärbte Lösung des rhodizonsauren Kali's wird nach dem Neutralisiren durch Blei-, Baryt- und Kalk-

salze grünlichgelb bis hellgelb gefällt, ähnlich wie eine Lösung von krokonsaurem Kali; die Niederschläge sind indessen keine krokonsauren Salze, mit welchen sie nur die Farbe theilen. Der Barytniederschlag ist löslich in Säuren, selbst in Essigsäure, wodurch er sich von dem krokonsauren Baryt wesentlich unterscheidet. Nur von dem Bleisalz hatte ich eine kleine Menge zur Verfügung, um eine Analyse vornehmen zu können. Das bei 100 bis 110° getrocknete Salz verlor bei 150° nichts mehr an Gewicht; bei 170° zersetzte es sich unter Schwärzung.

0,4778 Grm. gaben 0,4473 schwefelsaures Bleioxyd.

0,3995 „ „ 0,190 Kohlensäure und 0,176 Wasser.

Es entspricht diefs am nächsten der Formel des entwässerten rhodizonsauren Blei's $C_5HPb_3O_6$, welche verlangt:

	berechnet		gefunden
C_5	60	12,82	12,97
H	1	0,21	0,48
Pb_3	310,5	66,46	64,00
O_6	96	20,50	—
	467,5	100,00.	

Das krokonsaure Bleioxyd $C_5Pb_2O_5 + 2H_2O$ enthält 54 pC. Bleioxyd und verliert den Wassergehalt erst bei 180°. Es ergiebt sich hieraus, dafs die mit einem Alkali versetzte Lösung des rhodizonsauren Kali's unmittelbar nach der Entfärbung noch die Rhodizonsäure in nicht wesentlich geänderter Zusammensetzung enthält. Verdampft man aber die gelbe *alkalische* Lösung des rhodizonsauren Kali's im Wasserbad, so verändert sie nach einer gewissen Zeit und noch ehe der Rückstand ganz trocken ist ihre Eigenschaften in der Art, dafs jetzt Barytsalze einen reichlichen gelben Niederschlag von krokonsaurem Baryt erzeugen, welcher an seiner Schwerlöslichkeit in Säuren sich leicht unterscheidet. Es entsteht hierbei, wenn das rhodizonsaure Kali rein war, kein anderes Product, namentlich keine Oxalsäure. War das

rhodizonsaure Kali nicht ganz rein, so zeigt der in diesem Fall nie rein schwefelgelbe, sondern mehr oder weniger bräunliche Verdampfungsrückstand auch die Reactionen der Oxalsäure. Dem auf die gewöhnliche Weise aus der schwarzen Masse dargestellten rhodizonsauren Kali ist fast stets eine durch Weingeist kaum entziehbare braune Substanz beigemengt, welche wie es scheint ihren Ursprung der Einwirkung des Kali's auf das Steinöl verdankt, unter welchem die schwarze Masse aufbewahrt war. Sie ist die Ursache der Bildung der Oxalsäure und damit auch, wie die in dieser Beziehung angestellten quantitativen Versuche zeigten, des Verschwindens eines grofsen Theils der Krokonsäure. Behandelt man rhodizonsaures Kali wiederholt mit kleinen Mengen kalten Wassers und unterwirft eine jede der gewonnenen Lösungen für sich der Verdampfung bei Gegenwart einiger Tropfen Kalilauge, so ist der Verdampfungsrückstand der ersten Portionen bräunlich und enthält dann Oxalsäure neben Krokonsäure; die letzten Portionen liefern einen rein schwefelgelben und oxalsäurefreien Rückstand von krokonsaurem Kali. Die Oxalsäure ist somit bei der Bildung der Krokonsäure kein wesentliches Spaltungsproduct der Rhodizonsäure. Dieselbe Beobachtung ist, wie schon oben erwähnt, von Brodie mit dem aus Kohlenoxyd und Kalium direct bereiteten rothen Körper gemacht worden.

Aus Brodie's und meinen Untersuchungen ergiebt sich nun, dafs zwei als rhodizonsaures Kali bezeichnete Körper existiren. Der eine von Brodie durch Einwirkung von absolutem Alkohol auf reines Kohlenoxydkalium erhaltene, von der wahrscheinlichen Formel $C_{10}O_8K_6$ oder $C_5O_4K_3$, welcher sich beim Lösen in Wasser unter Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Kali in krokonsaures Kali verwandelt, und der andere aus der schwarzen Masse zu erhaltende, nach seiner vollkommenen Bildung an der Luft unveränderliche

und in Wasser sich ohne alkalische Reaction auflösende, von der von mir gefundenen Formel $C_5H_4K_2O_7$ oder (bei 100°) $C_5H_2K_2O_6$. Dieser letztere, das eigentliche rhodizonsaure Kali, entsteht aus dem ersteren nach der Gleichung $C_5K_2O_4 + H_2O + O = C_5H_2K_2O_6$, also durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser und 1 At. Sauerstoff. Dafs auch aus der schwarzen Masse bei ihrer Umwandlung in das eigentliche rhodizonsaure Kali zuerst ein Körper entsteht, welcher noch Sauerstoff aufnimmt, bemerkt man leicht an der tieferen Röthung des anfangs mehr hellrothen Productes überall da, wo es mit der Luft in Berührung kommt.

3. Verbindung des Nicotins mit Chlorbenzoyl;

von *Demselben.*

Vermischt man Nicotin nach und nach mit Chlorbenzoyl, so vereinigen sich beide unter starker Erhitzung zu einer dicken zähen Masse, die ganz geruchlos ist, wenn man einen Ueberschufs des einen oder des anderen Körpers vermeidet. Auch bei längerem Stehen wird die Verbindung nicht krystallinisch. Versetzt man eine Lösung von Nicotin in wasserfreiem Aether mit Chlorbenzoyl, so scheidet sich die nämliche zähflüssige Verbindung aus, welche aber schon nach wenigen Stunden unter der Schichte des wasserfreien Aethers zu strahlig krystallinischen, weifsen, wawellitähnlichen Kugeln erstarrt. Mit (feuchter) Luft in Berührung zerfliefsen dieselben in kurzer Zeit zu einem gelblichen Syrup.

I. 1,022 Grm. der mit wasserfreiem Aether gewaschenen und über Schwefelsäure getrockneten Verbindung gaben 0,6675 Chlorsilber.

II. 0,2435 Grm. einer anderen Bereitung gaben 0,1561 Chlorsilber.
I. 0,3375 „ gaben 0,8035 Kohlensäure und 0,161 Wasser.
II. 0,2132 „ gaben 0,5059 Kohlensäure und 0,1102 Wasser.

Dieſs entspricht in 100 Theilen :

	I.	II.
Kohlenstoff	64,9	64,6
Wasserstoff	5,2	5,7
Chlor	16;1	15,8.

Es berechnet sich hieraus die Formel $C_{12}H_{12}NOCl$, welche verlangt :

				berechnet	Mittel d. Versuchs
12	At.	Kohlenstoff	144	65,01	64,75
12	„	Wasserstoff	12	5,41	5,45
1	„	Stickstoff	14	—	—
1	„	Sauerstoff	16	—	—
1	„	Chlor	35,5	16,0	15,95
			221,5		

Die Verbindung läfst sich hiernach betrachten als salzsaures Benzoylnicotin - $\left.\begin{matrix}C_5H_6'' \\ C_7H_5O\end{matrix}\right\}N$, HCl, oder wahrscheinlicher als durch einfache Addition beider gebildetes Chlorbenzoylnicotylammonium $\left.\begin{matrix}C_5H_7''' \\ C_7H_5O\end{matrix}\right\}N$, Cl. Betrachtet man das Nicotin als tertiäres Diamin, so ist die Formel zu verdoppeln. Das Chlor der Verbindung ist durch salpetersaures Silber unmittelbar ausfällbar.

4. Ueber einige aus Brucin und Bromäthylen entstehende Verbindungen;

von Dr. *L. Schad.*

Aufser den Untersuchungen von S. Cloëz *) und von A. W. Hofmann **) über das Verhalten des Bromäthylens

*) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie f. 1853, 468; f. 1858, 344; f. 1859, 383.

**) Daselbst f. 1859, 384.

zu Ammoniak, Aethylamin und zu Anilin liegen bis jetzt keine weiteren Ergebnisse über das Verhalten der Bromverbindungen zweiatomiger Alkoholradicale zu organischen Basen und namentlich nicht zu Pflanzenbasen vor. Die für die weitere Entwickelung der Theorie der Ammoniakverbindungen so fruchtbaren Resultate, zu welchen A. W. Hofmann durch das Studium der Producte gelangte, welche durch Einwirkung von Bromäthylen auf die genannten flüchtigen Basen entstehen, machten es nicht unwahrscheinlich, dafs auch nicht flüchtige sauerstoffhaltige Pflanzenbasen unter diesen Umständen neue Verbindungen bilden würden, deren nähere Untersuchung wohl geeignet erschien, ein weiteres additionelles Moment zur chemischen Characteristik dieser wichtigen Familie von organischen Verbindungen zu liefern.

Von diesem Gesichtspunkte aus habe ich auf Veranlassung und unter der Leitung des Herrn Prof. Will die Producte der Einwirkung von Bromäthylen auf Brucin einer Untersuchung unterworfen, welcher ich indessen nach abgelaufener Studienzeit leider nicht die gewünschte Ausdehnung geben konnte.

Bromäthylen wirkt auf gepulvertes Brucin bei gewöhnlicher Temperatur nur schwach ein, bei 100° löst sich aber die Base im Bromäthylen rasch zu einer wasserklaren Flüssigkeit auf, welche beim Erkalten zu einer weifsen krystallinischen Masse erstarrt, die bei einem gröfseren Ueberschufs an Bromäthylen eine etwas kleisterartige Beschaffenheit hat. Behandelt man den entstandenen Krystallbrei mit siedendem Wasser, so löst sich die neue Verbindung unter Rücklassung des überschüssigen Bromäthyls vollkommen auf. Die filtrirte wässerige Lösung setzt beim Erkalten garbenförmig gruppirte perlmutterglänzende Blättchen ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren vollkommen rein sind. Die Verbindung ist geruchlos, leicht löslich in heifsem Wasser, schwer löslich in

absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Die Lösung wird durch Ammoniak oder fixe Alkalien nicht gefällt; sie giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen reichlichen Niederschlag von Bromsilber, welcher indessen nur die Hälfte des Bromgehalts der Verbindung enthält. Erhitzt man die wässerige Lösung der Verbindung mit einem geringen Ueberschufs von frisch gefälltem Silberoxyd zum Sieden, so tritt alles Brom derselben als Bromsilber aus. Es geht hieraus hervor, dafs das Brom in der neuen Verbindung in zwei verschiedenen chemischen Formen enthalten ist, wie diefs auch von Hofmann bei dem aus Bromäthylen und Trimethylamin entstehenden Trimethylbromäthylammoniumbromür, $(\mathrm{C_2H_5})_3$, $(\mathrm{C_2H_4Br})$, N, Br, beobachtet worden ist. Aus meiner Analyse der aus Brucin und Bromäthylen entstehenden Verbindung ergiebt sich die empirische Formel $\mathrm{C_{25}H_{30}N_2O_4Br_2}$; aus Wasser krystallisirt enthält sie aufserdem 3 Mol. Krystallwasser, welche bei 100° weggehen. Es folgt hieraus, dafs sich Brucin und Bromäthylen zu gleichen Molecülen vereinigen.

1,9616 Grm. der lufttrockenen Verbindung verloren bei 100° 0,1664 Grm. = 8,68 pC.

3,242 Grm. verloren 0,2739 Grm. = 8,45 pC.

0,6702 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung gaben mit salpetersaurem Silber gefällt 0,215 Bromsilber = 13,65 pC. Brom.

0,5609 Grm. gaben 0,1791 Grm. Bromsilber = 13,58 pC. Brom.

0,7102 Grm. gaben durch Kochen mit frisch gefälltem Silberoxyd und Behandeln des Niederschlags mit Salpetersäure 0,4325 Grm. Bromsilber = 25,91 pC. Brom.

0,7784 Grm. gaben in derselben Weise 0,4708 Grm. Bromsilber = 25,73 pC. Brom.

0,4139 Grm. gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,7806 Grm. Kohlensäure und 0,193 Grm. Wasser.

0,5455 Grm. gaben 1,030 Grm. Kohlensäure und 0,253 Grm. Wasser.

Dieſs entspricht :

			gefunden				
			berechnet	I.	II.	III.	IV.
25 At.	Kohlenstoff	300	51,54	51,41	51,49		
30 „	Wasserstoff	30	5,15	5,39	5,15		
2 „	Stickstoff	28					
4 „	Sauerstoff	64					
1 „	Brom	80	13,71	13,65	13,58	25,91	25,73
1 „	Brom	80	13,71				
		582					
3 Mol.	Wasser	54	8,49	8,68	8,45		
		636.					

Die Verbindung ist ein Brucinbromäthylammoniumbromür, welches dem von Hofmann untersuchten Trimethylbromäthylammoniumbromür entspricht, jedoch mit dem Unterschied, daſs in letzterem das einatomige Ammonium aus einem tertiären Monamin, in der Brucinverbindung aus einem tertiären Diamin mit der Atomgruppe C_4H_4Br gebildet wird.

Methylverbindung $\left.\begin{matrix}(\text{Ꞓ}H_3)_3\\(\text{Ꞓ}_2H_4Br)\end{matrix}\right\}N$, Br. Brucinverbindung $\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_{23}H_{26}\text{Ꝋ}_4\\(\text{Ꞓ}_2H_4Br)\end{matrix}\right\}N_2$, Br.

Entfernt man, nach dem Abfiltriren des aus der Bromverbindung mittelst salpetersauren Silberoxyds gefällten Bromsilbers, den Silberüberschuſs mittelst Salzsäure, so erhält man aus der Lösung mittelst Platinchlorid einen flockigen orangegelben Niederschlag, welcher in kurzer Zeit krystallinisch wird. Er ist das Platindoppelsalz der obigen bromhaltigen Base und hat die Formel : $\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_{23}H_{26}\text{Ꝋ}_4\\(\text{Ꞓ}_2H_4Br)\end{matrix}\right\}N_2$, Cl, $PtCl_2$.

0,4198 Grm. gaben 0,058 Grm. Platin.

0,4796 „ „ 0,0666 „ „

Entsprechend in 100 Theilen :

		gefunden	
	berechnet	I.	II.
Platin	13,95	13,8	13,88.

Zersetzt man die bei Einwirkung von Bromäthylen auf Brucin entstehende Bromverbindung in wässeriger Lösung

in der Wärme mit frisch gefälltem Silberoxyd, so tritt, wie schon oben erwähnt, alles Brom als Bromsilber aus; die abfiltrirte (eine Spur Bromsilber gelöst enthaltende) Flüssigkeit reagirt stark alkalisch, nimmt an der Luft Kohlensäure auf, wird beim Verdampfen braun und bildet eingetrocknet einen zähen Firnifs, der nur undeutliche krystallinische Structur zeigt. Wie die Analyse des Platindoppelsalzes und des sauren schwefelsauren Salzes ergiebt, enthält die alkalische Lösung eine Ammoniumbase, das *Brucinvinyl-Ammoniumoxydhydrat* $\left.\begin{matrix}C_{23}H_{26}O_4N_2\\(C_2H_3)\\H\end{matrix}\right\}O$. Sättigt man die alkalische Lösung mit Salzsäure, so entsteht auf Zusatz von Platinchlorid ein hell citrongelber Niederschlag, dessen Analyse der Formel $\left.\begin{matrix}C_{23}H_{26}O_4N_2\\(C_2H_3)\end{matrix}\right\}Cl + PtCl_2$ entspricht.

I. 0,4145 Grm. gaben 0,7293 Grm. Kohlensäure und 0,1742 Grm. Wasser.

0,3340 Grm. gaben 0,052 Grm. Platin.

II. 0,4252 Grm. gaben 0,7460 Grm. Kohlensäure und 0,1854 Grm. Wasser.

0,2900 Grm. gaben 0,0455 Grm. Platin.

Es berechnet sich hieraus:

				gefunden	
			berechnet	I.	II.
25	At. Kohlenstoff	300	47,90	47,98	47,84
29	„ Wasserstoff	29	4,63	4,66	4,84
2	„ Stickstoff	28			
4	„ Sauerstoff	64			
3	„ Chlor	106,5			
1	„ Platin	98,7	15,76	15,56	15,69
		626,2.			

Neutralisirt man die bromfreie Base mit verdünnter Schwefelsäure und fügt dann noch eben so viel Säure zu, als verbraucht wurde, so liefert die Lösung beim gelinden Verdampfen grofse durchsichtige rhombische Krystalle, welche an der Luft zerfallen und undurchsichtig werden.

Das lufttrockene Salz enthält 3 Mol. Wasser, von welchen 1 Mol. bei 100°, die übrigen 2 Mol. erst bei etwa 130° entweichen.

1,261 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0,0393 Grm. Wasser = 3,11 pC.; bei 130° 0,118, im Ganzen also 9,35 pC.

I. 0,6542 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 1,301 Grm. Kohlensäure und 0,3771 Grm. Wasser.

0,7262 Grm. gaben 0,310 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,7099 Grm. gaben 0,2996 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diefs entspricht :

			berechnet	gefunden I.	II.
25 At.	Kohlenstoff	300	54,15	54,23	
34 „	Wasserstoff	34	6,31	6,40	
2 „	Stickstoff	28			
7 „	Sauerstoff	112			
1 Mol.	Schwefelsäure	80	14,44	14,53	14,35
		554			

Das bei 100° getrocknete Salz hat demnach die Formel $\left.\begin{matrix}C_{23}H_{25}\Theta_4\\(C_2H_3)\end{matrix}\right\}N_2 + S\Theta_3, H_2\Theta + 2\,H_2\Theta$; das lufttrockene Salz enthält 1 Mol. (3,1 pC.) Wasser mehr. Der ganze bei 130° entweichende Wassergehalt beträgt demnach 3 Mol. (berechnet 9,4, gefunden 9,35 pC.).

Giefsen, Sommersemester 1860.

---

5. Ueber die Zusammensetzung des blauen Ultramarins;

von Dr. *Adolph Böckmann.*

In seiner Abhandlung über künstliches Ultramarin *) gelangt H. Wilkens, gestützt auf seine eigenen Analysen des

*) Diese Annalen XCIX, 21.

Ultramarins, zu einer Formel, welche von der von E. Breunlin*) gegebenen in einigen und zwar nicht unwesentlichen Punkten abweicht. Während Breunlin den blauen Ultramarin als ein dem Nephelin in der Zusammensetzung verwandtes Doppelsilicat, verbunden mit Fünffach-Schwefelnatrium, von der Formel $2\,(2\,NaO,\,SiO_3 + 2Al_2O_3,\,2\,SiO_3) + NaS_5$ betrachtet, glaubt Wilkens aus seinen Versuchen schliefsen zu können, das Ultramarin sei eine Verbindung von kieselsaurer Thonerde mit unterschwefligsaurem Natron und Einfach-Schwefelnatrium von der Formel $2\,(Al_2O_3,\,SiO_3) + Al_2O_3,\,SiO_3 + NaO,\,S_2O_2 + 3\,NaS$. Aus diesen beiden Ausdrücken für die Constitution des Ultramarins ergeben sich schon von selbst die wesentlichsten Unterschiede in den Resultaten der Analyse und der ihnen von den genannten Chemikern gegebenen Interpretation. Um etwa noch bestehende Zweifel über die Constitution des Ultramarins, und namentlich über den wesentlichsten Punkt der obigen Differenzen, die Form nämlich, in welcher der Schwefel in dem Ultramarin enthalten ist, zu heben, veranlafste mich Herr Prof. Will, unter seiner Leitung die Analyse des Ultramarins zu wiederholen. Ich theile in Folgendem die Ergebnisse dieser erneuten Untersuchung mit.

Wie schon aus den Analysen Breunlin's mit Bestimmtheit hervorgeht und auch von Wilkens erwähnt wird, sind Eisen, Schwefelsäure, Chlor, Kalk, Magnesia oder Kali keine wesentlichen Bestandtheile des Ultramarins, sondern nur Verunreinigungen der bei der Fabrikation verwendeten Rohmaterialien. Es gelang mir, aus einer Ultramarinfabrik mehrere Sorten blauen Ultramarins zu erhalten, welche vollkommen frei von den genannten Stoffen waren, wie die nachstehenden Analysen darthun. Das unmittelbar den Oefen der Fabrik entnommene schön blaue Product wurde im zer-

*) Diese Annalen XCVII, 295.

riebenen Zustande so lange mit Wasser behandelt, bis die ablaufende Flüssigkeit, welche neben schwefelsaurem Natron nur Spuren von unterschwefligsaurem Salz enthielt, mit Chlorbaryum keine Fällung mehr gab. Zur Analyse wurde das ausgewaschene und bei 100° getrocknete Ultramarin mit Salzsäure zersetzt, die Kieselsäure (nebst Schwefel und unzersetztem Thon) wie gewöhnlich abgeschieden, aus dem Filtrat die Thonerde mittelst kohlensaurem Ammoniak gefällt und das Natron als Chlornatrium bestimmt. Aus dem in Salzsäure unlöslichen Theil des Ultramarins wurde durch Kochen mit verdünnter Kalilauge in einer Platinschale die freie Kieselsäure (sammt Schwefel) ausgezogen und der ungelöst bleibende Antheil (vollkommen weifser Thon) als „Rückstand" in Rechnung gebracht. Eine zweite Probe wurde in gelinder Wärme mit rother rauchender Salpetersäure digerirt, bis aller Schwefel in Schwefelsäure umgewandelt war. Durch Fällung mit Chlorbaryum wurde so die Gesammtmenge des Schwefels als schwefelsaurer Baryt bestimmt. In einer dritten Probe wurde nach demselben volumetrischen Verfahren, welches auch Breunlin befolgte, die Menge von Schwefel bestimmt, welche sich beim Zersetzen des Ultramarins mit Säuren als Schwefelwasserstoff entwickelt. Dieser Antheil des Schwefels ist in den Analysen als S_a bezeichnet; durch Abzug desselben von der (als schwefelsauren Baryt bestimmten) Gesammtmenge des Schwefels erhielt man das (als S_b bezeichnete) Gewicht des Schwefels, welcher als Schwefelmilch bei der Zersetzung des Ultramarins durch Säuren abgeschieden wird. Ich habe in dieser Weise vier verschiedene Sorten blauen Ultramarins (und zwar eine jede doppelt) analysirt. Die Fabrik, aus welcher ich die Proben erhielt, war eine andere, als die, von welcher Breunlin die von ihm analysirten Ultramarine bezog. Wilkens untersuchte von ihm selbst producirtes (also aus einer dritten Fabrik stammendes)

Ultramarin. Meine Analysen ergaben nachstehende procentische Resultate :

	a.		b.		c.		d.	
	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.
Thonerde	28,82	28,67	29,32	29,64	25,88	25,85	26,79	26,93
Kieselsäure	38,89	38,94	37,64	37,52	37,96	37,78	36,77	36,57
Natrium	16,09	15,51	14,14	14,75	18,74	19,19	17,66	17,73
Natron	3,11	3,51	3,83	3,37	4,37	4,31	3,20	3,17
Schwefel (S_a)	2,08	2,09	2,00	2,07	2,38	2,56	2,22	2,21
Schwefel (S_b)	7,51	7,49	8,21	8,24	10,00	9,72	9,07	8,98
Rückstand	2,90	3,26	4,31	4,60	0,94	0,91	3,79	3,85
	99,40	100,47	99,45	100,19	100,27	100,32	99,50	99,35.

Nach Abzug des unwesentlichen (und bei diesen Ultramarinsorten kaum 3 bis 4 pC. betragenden) Thongehalts berechnen sich aus diesen Analysen die folgenden Mittelzahlen :

	a.	b.	c.	d.
Thonerde	29,83	30,91	26,02	28,49
Kieselsäure	40,39	39,41	38,11	38,36
Natron	16,40	15,14	19,08	18,52
Natrium	3,43	3,77	4,36	3,32
Schwefel a	2,15	2,12	2,48	2,31
Schwefel b	7,78	8,62	9,92	9,39

Es verlangen nun die Formeln :

von Breunlin		von Wilkens	
4 Al_2O_3	29,19	3 Al_2O_3	26,73
6 SiO_3	38,59	5 SiO_3	39,28
4 NaO	17,06	NaO	5,37
Na	3,27	3 Na	11,96
S_a	2,27	S_5	13,84
S_b	9,08	O_2	2,77

Drei der von mir ausgeführten Analysen (a., b. und d.) zeigen am nächsten das von Breunlin angenommene Verhältnifs der Kieselsäure zur Thonerde, die vierte (c.) giebt den Thonerdegehalt der Wilkens'schen Formel. Es ist

hiernach nicht unwahrscheinlich, dafs das Thonerde-Natron-silicat, welches im Ultramarin enthalten ist, eine nach den Bedingungen bei der Bereitung des Ultramarins innerhalb gewisser Grenzen wechselnde Zusammensetzung besitzt. Der Hauptunterschied in den von beiden Chemikern aufgestellten Formeln liegt indessen nicht in dem Verhältnifs zwischen Kieselsäure und Thonerde, sondern darin, dafs Breunlin einen Theil des Natriums ($^4/_5$) als Bestandtheil eines Doppelsilicats berechnet und den anderen Theil des Natriums ($^1/_5$) als Fünffach-Schwefelnatrium.

Wilkens rechnet dagegen aus seinen Analysen zwei *verschiedene* Silicate der Thonerde [$2\,(Al_2O_3, SiO_3)$ und $Al_2O_3, 3\,SiO_3$] heraus und nimmt weiter an, dafs $^1/_4$ des Natriums und $^2/_5$ des Schwefels als unterschwefligsaures Salz, $^3/_4$ des Natriums und $^3/_5$ des Schwefels als Einfach-Schwefelnatrium mit obigen Silicaten im Ultramarin verbunden sei.

Welche von beiden Betrachtungsweisen die richtigere oder die wahrscheinlichere ist, unterliegt wohl keinem Zweifel, wenn man einerseits die Neigung der Kieselsäure, mit Thonerde und Alkalien Doppelsilicate zu bilden, und andererseits das Verhalten des Schwefels zu alkalischen Oxyden in der Glühhitze, bei Abwesenheit oder bei Gegenwart von Kieselsäure (also im Wesentlichen die Bedingungen, unter welchen das Ultramarin sich bildet) in nähere Erwägung zieht.

Schmilzt man eine Sodaperle in der Reductionsflamme mit einer Spur eines schwefelsauren Salzes und etwas Kieselsäure zusammen, so färbt sich die Perle rothbraun, in Folge der Bildung eines Polysulfürs; jeder Chemiker weifs, dafs bei der Einwirkung von Schwefel auf ein alkalisches Metalloxyd (oder dessen kohlensaures Salz), sei es in der Glühhitze oder bei Gegenwart von Wasser, neben einer Sauerstoffsäure des Schwefels stets ein Mehrfach-Schwefelmetall, nie aber Einfach-Schwefelmetall gebildet wird. Die Höhe der

Schwefelungsstufe hängt innerhalb gewisser Grenzen von dem Gewichtsverhältnifs zwischen Schwefel und dem Metalloxyd ab; die höchste Schwefelungsstufe, welche sich bilden kann, ist bekanntlich Fünffach-Schwefelalkalimetall. Die Natur und Zusammensetzung der sich gleichzeitig bildenden Sauerstoffsäure des Schwefels ist abhängig von den anderen Bedingungen (Temperatur), welche bei der Einwirkung des Schwefels auf das alkalische Oxyd stattfinden. In höherer Temperatur, in der Glühhitze, entsteht niemals eine niedrigere Sauerstoffsäure des Schwefels als Schwefelsäure, weil die Alkalisalze aller niedrigeren Oxyde des Schwefels in der Glühhitze nicht beständig sind und in schwefelsaures Salz und Schwefelmetall zerfallen. Diefs gilt insbesondere für die unterschwefligsauren Alkalien. Unterschwefligsaures Natron zerfällt im wasserfreien Zustande in mäfsiger Hitze geschmolzen mit Leichtigkeit und schon vor dem Glühen nach der Gleichung : $4\,(NaO,\ S_2O_2) = NaS_5 + 3\,(NaO,\ SO_3)$. Man kann nicht annehmen, dafs ein unterschwefligsaures Salz in einer Verbindung enthalten ist, welche wie das Ultramarin in schwächerer oder stärkerer Glühhitze, also unter dem Einflufs derselben Bedingungen gebildet wird, unter welchen unterschwefligsaure Salze in Mehrfach-Schwefelmetall und schwefelsaures Salz zerfallen. Es spricht aber aufserdem auch das Verhalten des fertigen Ultramarins gegen Säuren entschieden für die Anwesenheit des Fünffach-Schwefelnatriums in demselben und für das Nichtvorhandensein ebenso von Einfach-Schwefelnatrium wie von unterschwefligsaurem Natron. Zersetzt man ausgewaschenes Ultramarin mit nicht zu verdünnter Salzsäure, so besitzt der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff ganz denselben, von Wasserstoffsupersulfür herrührenden, Nase und Augen afficirenden Beigeruch, welchen man bei der raschen Zersetzung von Schwefelleber mit einer Säure beobachtet. Die Bildung dieses Wasserstoff-

supersulfürs ist an und für sich ein Beweis für vorhandenes Mehrfach-Schwefelmetall. Enthielte das Ultramarin neben Einfach-Schwefelnatrium ein unterschwefligsaures Salz, so müfsten die Zersetzungsproducte beider durch Salzsäure (schweflige Säure und Schwefelwasserstoff) schon wegen ihrer nicht ganz gleichzeitig erfolgenden Bildung und ungleichen Flüchtigkeit in dem zersetzten Ultramarin nachweisbar sein, was für die schweflige Säure in keiner Weise der Fall ist.*)

Ein weiteres Argument gegen die Anwesenheit von unterschwefligsaurem Natron in dem Ultramarin liegt in der Thatsache, dafs gerade in den Fabriken, in welchen das feurigste und schönste Product erzielt wird, dem Gemische von kohlensaurem Natron, Schwefel und Thon eine bestimmte Menge eines Harzes (Colophonium) zugefügt wird, welches beim Brennen vollkommen verschwindet, weil sein Kohlenstoff zur Reduction des gebildeten schwefelsauren Salzes dient. Da das Harz aus leicht erklärlichen Gründen in einer Quantität zugesetzt wird, welche für den beabsichtigten Zweck unzureichend ist, so findet man in der Auslaugeflüssigkeit des rohen Ultramarins schwefelsaures Alkali und nur *Spuren* von unterschwefligsaurem Salz, dessen Vorhandensein ohne Zweifel einer Oxydation des Schwefelnatriums in der porösen Masse zuzuschreiben ist.

Das grüne Ultramarin, welches ich nicht analysirt habe, ist nach Breunlin's Analyse eine Verbindung desselben

---

*) Wilkens giebt für die Umsetzung der Schwefelverbindung des Ultramarins durch Salzsäure die Gleichung: $NaO, S_2O_2 + 3\,NaS + 4\,HCl = 4\,NaCl + S + SO_2 + 3\,HS + HO = 4\,NaCl + 4\,S + HS + 3\,HO$. Bekanntlich setzt sich aber die schweflige Säure bei Gegenwart von Wasser nicht unmittelbar um in Wasser und in Schwefel, sondern es bildet sich aufserdem noch Pentathionsäure. Ob in diesem Fall die Titrirung mit Jodlösung zu denselben Zahlen führen würde, wie beim Auftreten von Schwefelwasserstoff allein, ist nicht erwiesen.

Natron-Thonerde-Silicats, welches im blauen Ultramarin die Grundlage bildet, mit einer niedrigeren Schwefelungsstufe des Natriums; er berechnet dafür die Formel 2 (NaO, SiO_3) + 2 (Al_2O_3, SiO_3) + NaS_2. Erhitzt man das grüne und gut ausgewaschene Ultramarin in einer flachen Schale bei Luftzutritt zum schwachen Glühen, so nimmt es eine blaue Farbe an, es geht in blaues Ultramarin über. Durch Wasser läfst sich sodann eine beträchtliche Menge schwefelsaures Natron ausziehen. Weit rascher erfolgt die Bildung des blauen Ultramarins aus dem grünen, wenn man letzteres an der Luft unter Zusatz von Schwefel gelinde glüht. Auch die von J. G. Gentele*) zur Ueberführung von grünem in blaues Ultramarin angestellten Versuche, bei deren Wiederholung ich im Wesentlichen die gleichen Resultate erhielt, dienen zur Unterstützung der Ansicht, dafs das Ultramarin kein unterschwefligsaures Natron enthält. Befeuchtet man grünes Ultramarin mit Salmiaklösung und erhitzt dann die eingetrocknete Masse in einem bedeckten Porcellantiegel, so entweicht neben Salmiak auch Ammoniak und etwas Schwefelammonium; das Ultramarin wird blau. Wasser nimmt dann aus demselben Chlornatrium auf. Das Chlor des Chlorammoniums entzieht in diesem Fall, wie bei dem obigen Versuch der Sauerstoff der Luft, der niedrigeren Schwefelungsstufe des Natriums einen Theil des Metalls und es überträgt sich Schwefel auf einen anderen Theil des Schwefelnatriums unter Bildung des Polysulfürs, welches in dem blauen Ultramarin mit einer gröfseren Menge Silicat verbunden ist, als in dem grünen. Leitet man schweflige Säure längere Zeit über grünes Ultramarin, welches in einer Kugelröhre stark erhitzt wird, so bildet sich ebenfalls blaues Ultramarin. Nach der Umwandlung entzieht Wasser der Masse schwefelsaures Natron. Leitet

*) Dingl. pol. Journ. CXL, 223.

man endlich trockenes (salzsäurefreies) Chlorgas über grünes Ultramarin, so wird dasselbe schon bei gelindem Erwärmen blau. Es bildet sich hierbei weder Chlorschwefel, noch wird das blaue Ultramarin durch einen Ueberschufs des Chlors (bei mehrstündigem Ueberleiten) entfärbt. Wasser nimmt aus dem so behandelten Ultramarin Chlornatrium auf. Das freie Chlor spielt in diesem Fall dieselbe Rolle, wie das Chlor des Salmiaks oder der Sauerstoff der Luft. Die von Gentele bestrittene Angabe von Stölzel*), dafs das Ultramarin beim Erhitzen im Wasserstoffstrom unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas entfärbt werde, kann ich nur bestätigen. Verschiedene Proben blauen und grünen Ultramarins verloren bei meinen Versuchen nach halbstündigem Erhitzen in trockenem Wasserstoffgas unter beträchtlicher Entwickelung von Schwefelwasserstoff vollkommen die Farbe.

Giefsen, März 1860.

Vermischte Beobachtungen aus dem Universitätslaboratorium zu Erlangen;

mitgetheilt von *E. v. Gorup-Besanez.*

I. Analysen der Asche von Trapa natans und des Teichwassers, in welchem diese Pflanze bei Nürnberg vorkommt.

Im C. Bande dieser Annalen, S. 106, habe ich auf einen sehr bedeutenden Eisen- und Mangangehalt der Asche von *Trapa*

*) Diese Annalen XCVII, 51.

natans, einer in unserer Nachbarschaft bei Nürnberg vorkommenden Wasserpflanze, aufmerksam gemacht. Ich hatte mir schon damals vorgenommen, die Untersuchung zu geeigneter Zeit wieder aufzunehmen, und wurde darin noch mehr bestärkt durch eine Bemerkung der Redaction des chemischen Centralblattes, welche meine Notiz in den Jahrgang 1856, S. 894 aufnehmend, selbe mit dem Zusatze begleitete, dafs die unter dem Wasser befindlichen Theile der *Trapa natans* oft ganz schwarz seien von anhängendem Schwefeleisen. Obgleich es sich von selbst versteht, dafs der Bereitung der Asche auch in jenem Falle eine sorgfältige mechanische Reinigung vorherging, so erschien es doch geboten, bei einer Wiederholung und Vervollständigung der Untersuchung hierauf ein ganz besonderes Augenmerk zu richten.

Ich habe nun von den Herren Th. Klincksieck, Stern und Herzogenrath unter meiner Leitung und Controle das Wasser des Teiches, worin die Pflanze bei uns vorkommt, ferner die Asche der im Mai, dann der im Juni gesammelten Pflanze mit aller Sorgfalt analysiren lassen, und theile das Ergebnifs dieser Untersuchungen in Nachstehendem mit.

Es erscheint übrigens der Sachlage gemäfs, eine Notiz über das Vorkommen der *Trapa natans* in unserer Gegend, welche ich der Güte des Hrn. Th. Klincksieck, Assistenten am hiesigen Laboratorium, verdanke, voranzuschicken. Der kleine fischreiche Teich, in welchem die *Trapa natans* gedeiht und von welchem das analysirte Wasser und die untersuchte Pflanze stammt, liegt bei *Unterbürg*, einem $^5/_4$ Stunden westlich von Nürnberg gelegenen Gute. Er liegt in der Thalsohle der Pegnitz, auf der einen Seite vom Thalabhange, auf der anderen von einer sumpfigen Wiese begrenzt. Aus dem Teiche erheben sich fortwährend Gasblasen. Was die geognostischen Verhältnisse betrifft, so gehört die Gegend der bei uns so sehr verbreiteten Keuperformation an. Die Pflanze bedeckt

beinahe den ganzen Weiher mit ihren Hochblättern, und es ist bemerkenswerth, dafs trotz wiederholter Versuche, sie in den eine Stunde davon entfernten Dutzendteich zu verpflanzen, selbe weder dort, noch überhaupt an irgend einem anderen Orte der Gegend ihr Gedeihen findet.

Die Pflanze wurde im Mai 1858 und hierauf wieder Ende Juni desselben Jahres gesammelt, nachdem sie in ihrer Entwickelung so weit vorgeschritten war, dafs sie mit ihren Hochblättern bereits die Oberfläche des Wassers erreicht hatte, jedoch noch keine Blüthen trug.

Vor der Bereitung der Asche wurde die Pflanze an der Luft getrocknet, von den Früchten, welche noch an ihrer Wurzel hingen, befreit, mechanisch auf das Sorgfältigste gereinigt und hierauf wiederholt mit Wasser so lange gewaschen, als sich das Wasser dabei noch trübte. Nachdem die so sorgfältig gereinigte Pflanze in einer Platinschale verkohlt war, wurde sie in der Muffel bei kaum sichtbarer Rothgluth sorgfältig eingeäschert. Das Teichwasser wurde Ende Mai 1858 gefafst. Die Methoden der Analyse waren die nun allgemein üblichen.

1) *Analyse der Asche von Trapa natans (Hoch- u. Niederblätter und Wurzeln), von Th. Klincksieck. Im Juni gesammelt.*

In 100 Th. wurden gefunden :	
Sand und Kohle	4,63
Kohlensäure	9,37
Kieselerde	23,57
Eisenoxyd	20,17
Manganoxyduloxyd	12,67
Kalk	15,22
Bittererde	4,45
Kali	5,22
Natron	2,33
Chlor	0,39
Schwefelsäure	2,18
	100,20

Nach Abzug von Kohle, Sand und Kohlensäure :	
Kieselerde	27,34
Eisenoxyd	23,40
Manganoxyduloxyd	14,70
Kalk	17,65
Bittererde	5,15
Kali	6,06
Natron	2,71
Chlor	0,46
Schwefelsäure	2,53
	100,00.

Aschenprocente der bei 100° getrockneten Pflanze : 15,924 pC.

Die Asche war braun gefärbt, entwickelte mit Salzsäure Chlor und enthielt nur Spuren von Phosphorsäure.

2) *Analyse der Asche von Trapa natans, im Mai 1858 gesammelt, von Fr. Stern.*

In 100 Th. wurden gefunden :		Nach Abzug von Kohle, Sand und Kohlensäure :	
Sand und Kohle	10,58		
Kohlensäure	3,22	Kieselerde	28,66
Kieselerde	24,47	Eisenoxyd	29,62
Eisenoxyd	25,29	Manganoxyduloxyd	7,57
Manganoxyduloxyd	6,47	Kalk	14,91
Kalk	12,73	Bittererde	7,56
Bittererde	6,46	Kali	6,89
Kali	5,86	Natron	1,41
Natron	1,20	Chlor	0,65
Chlor	0,56	Schwefelsäure	2,73
Schwefelsäure	2,34		100,00.
	99,18		

Aschenprocente der bei 100° getrockneten Pflanze : 29,64 pC.

Auch diese Asche war ganz braun gefärbt, enthielt Phosphorsäure nur spurenweise und entwickelte mit Säuren Chlor.

3) *Analyse der Früchte von Trapa natans, von H. Herzogenrath.*

Die der Analyse unterworfene Asche stammte von Früchten, welche, bevor sie aufgesammelt wurden, schon ein Jahr von der Pflanze abgefallen waren und sich auf dem Wasser schwimmend erhalten hatten. Sie wurden durch sorgfältiges Abbürsten und wiederholtes Waschen mit Wasser gereinigt, bis sie eine vollkommen glänzende Oberfläche zeigten, dann getrocknet, verkohlt und in der Muffel eingeäschert.

Eine nähere Untersuchung dieser Früchte ergab übrigens, dafs dieselben einen Kern nur zum Theile enthielten, bei den meisten war derselbe nicht mehr vorhanden. Die inneren Schichten der Schale, die auch aufsen eine schwarzbraune Farbe zeigte, waren vollkommen mit einer schwarzbraunen

pulverigen Masse : Eisen- und Manganoxyd, durchsetzt, welches durch Salzsäure ausgezogen werden konnte. Das Vorkommen dieser Oxyde aber in den *inneren* Schichten läfst nicht bezweifeln, dafs sie in Lösung dahin gelangt, sich dann und zwar allmälig ausgeschieden hatten. Die Kohlensäure, deren Menge übrigens sehr gering war, konnte wegen Mangel an Material nicht besonders bestimmt werden.

100 Th. der Asche der *Fruchtschalen* enthielten nach Abzug der unwesentlichen Bestandtheile :

Kieselerde	4,843
Eisenoxyd	68,603
Manganoxyduloxyd	9,638
Kalk	9,778
Bittererde	0,914
Kali	1,264
Natron	0,626
Chlor	0,414
Schwefelsäure	3,920
	100,000.

Aschenprocente der bei 100° getrockneten Früchte 7,754 pC. Die Asche verhielt sich ganz so wie die vorigen und auch hier war die darin enthaltene Phosphorsäure nicht wägbar.

4) *Analyse des Teichwassers, von Th. Klincksieck.*

Das Wasser war ziemlich klar, von wenig bemerklichem Geschmack, neutraler Reaction und einem spec. Gewicht = 1,0004.

In 10000 Th. des Wassers waren enthalten :

Kieselerde	0,0153
Eisenoxyd	0,0090
Manganoxyduloxyd	0,0012
Kalk	0,3398
Bittererde	0,1455
Kali	0,0730
Natron	0,0741
Chlor	0,0095
Schwefelsäure	0,1370
Feste Bestandtheile	0,8044.

Direct bestimmt wurden für 10000 Th. Wasser bei 130° getrocknet 1,1900 Rückstand erhalten, nach dem schwachen Glühen 0,7840, was mit obiger berechneter Zahl genügend stimmt. Hieraus berechnen sich für 100 Th. des geglühten Rückstandes folgende Zahlen :

Kieselerde	1,9020
Eisenoxyd	1,1188
Manganoxyduloxyd	0,1492
Kalk	42,2427
Bittererde	18,0880
Kali	9,0751
Natron	9,2119
Chlor	1,1810
Schwefelsäure	17,0313
	100,000.

Wir geben in Nachstehendem eine tabellarische Zusammenstellung der Resultate dieser Analysen, um daran einige Folgerungen zu knüpfen.

Bestandtheile	Teichwasser. In 100 Th. des geglühten Rückstandes	Trapa natans, Pflanze im Mai gesammelt	Trapa natans, Pflanze im Juni gesammelt	Trapa natans, Früchte (Schale derselben)
Kieselerde	1,9020	28,66	27,34	4,843
Eisenoxyd	1,1188	29,62	23,40	68,603
Manganoxyduloxyd	0,1492	7,57	14,70	9,638
Kalk	42,2427	14,91	17,65	9,778
Bittererde	18,0880	7,56	5,15	0,914
Kali	9,0751	6,89	6,06	1,264
Natron	9,2119	1,41	2,71	0,626
Chlor	1,1810	0,65	0,46	0,414
Schwefelsäure	17,0313	2,73	2,53	3,920

Nach dem Resultate dieser Analysen kann es nicht mehr bezweifelt werden, dafs die Asche von Trapa natans auffallend bedeutende Mengen von Eisen und Mangan enthält, und zwar nicht etwa defshalb, weil in Folge mangelhafter Reinigung derselben Mangan und Eisen aus dem Schlamme anhängen. Diese Metalle müssen in Lösung in die Pflanze gelangen und hier unter Verlust ihrer Kohlensäure — denn jedenfalls sind sie im

Wasser als Carbonate gelöst — sich in die Gewebe und Organe niederschlagen, ein Vorgang, der in der Pflanzenphysiologie Analogieen genug findet. Nimmt man aber diefs als bewiesen an, was zu thun ich um so weniger zögere, als andere Chemiker zu ähnlichen Resultaten wie ich gelangten, so mufs aus den Resultaten obiger Analysen eine weitere Bestätigung des Satzes gefolgert werden, dafs bei der Aufnahme der Nahrungsstoffe auch durch die Wasserpflanzen eine Auswahl stattfindet, ein Satz, für welchen Liebig in neuerer Zeit wichtige Beweise beigebracht hat *). Die von Liebig bei der Analyse der Asche von Wasserlinsen eines künstlichen Sumpfes des botanischen Gartens zu München und des Wassers dieses Sumpfes erhaltenen Zahlen ergaben ein total geändertes Verhältnifs der Bestandtheile. So wurden in der Asche der Wasserlinsen 21 pC. Kalk und Bittererde gefunden, während das Wasser des Sumpfes einen Rückstand gab, der 45 pC. Kalk und Bittererde enthielt; der Salzrückstand des Wassers enthielt 0,72 pC. Eisenoxyd, die Pflanze dagegen zehnmal mehr. Zu einem ganz ähnlichen Ergebnisse gelangt man durch Gegenüberstellung der bei der Analysen von Trapa natans und des Teichwassers erhaltenen Zahlen, wobei die enormen Mengen von Eisen und Mangan, welche von der Pflanze allmälig aufgenommen werden, besonders ins Auge fallen. Als zufällig können wir diefs unmöglich ansehen; in welcher näheren Beziehung es aber zur Entwickelung der Pflanze steht, diefs zu ermitteln mufs billig den Pflanzenphysiologen überlassen bleiben.

Es möchte am Platze sein, hier daran zu erinnern, dafs Forchhammer in Poggendorff's Annalen Bd. XCV, S. 60 mitgetheilt hat, dafs die Tange reich an Mangan seien; so

*) Liebig, chem. Briefe, 4. Aufl., II. Bd., S. 273 ff.

entwickele die Asche von *Zostera marina* mit Salzsäure reichlich Chlor, und die *Padina pavonia* enthalte eine noch gröfsere Menge Mangan, nämlich 8 pC. von dem Gewicht der getrockneten Pflanze.

II. Ueber eine einfache Gewinnung und Reindarstellung des Glycogens.

Als mein College Gerlach die Leber eines etwa zweijährigen Kindes, um sie für die Injection mit seiner Injectionsmasse vorzubereiten, mit kaltem Wasser in der Weise ausspritzen liefs, dafs die Canäle einer mit zwei Ventilen versehenen Spritze von Caoutchouc in die Pfortader eingeführt und nun durch vorsichtiges Drücken ein Strom kalten Wassers durch die Capillaren getrieben wurde, beobachtete er, dafs mit der Dauer der Injection die dunkele, von Blut herrührende Farbe der austretenden Flüssigkeit allmälig in Hellrosa und dann in ein milchiges Weifs überging, um bei fortgesetzter Injection ganz farblos zu werden. Die rosafarbene und die milchigweifse Flüssigkeit setzten nach einigem Stehen ein weifsliches flockiges Gerinnsel ab, während die überstehende Flüssigkeit fortwährend opalisirend blieb. Aehnliche Erscheinungen nahm Gerlach wahr, als er die Leber Erwachsener 3 bis 6 Tage nach dem Tode in gleicher Weise behandelte. Seine Vermuthung, es möge die trübe opalisirende Beschaffenheit der durch die Leber getriebenen Flüssigkeiten von Glycogen herrühren, fand durch die auf seine Veranlassung von mir in meinem Laboratorium ausgeführte Untersuchung vollkommene Bestätigung. Es gelingt sehr leicht, auf diesem Wege reines Glycogen darzustellen,

was bei den übrigen Methoden durchaus nicht immer der Fall ist. Um aus den mir zugestellten Flüssigkeiten das Glycogen zu gewinnen, wurden dieselben zur Abscheidung der Albuminate nach Ansäuerung mit Essigsäure rasch aufgekocht, von dem entstandenen Eiweifscoagulum abfiltrirt, und die Filtrate mit dem doppelten Volumen Alkohol von 90° vermischt. In allen Fällen entstand sofort eine reichliche flockige Fällung. Nach einigen Stunden wurde dieselbe auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol vollkommen ausgewaschen, hierauf in Wasser gelöst und die wässerige Lösung abermals mit etwas Essigsäure versetzt zum Kochen erhitzt; es schied sich bei dieser Behandlung abermals ein geringes körniges, aus rückständigen Albuminaten bestehendes Coagulum aus. Das Filtrat davon mit überschüssigem Alkohol von oben angegebener Stärke vermischt, liefs sofort einen reichlichen schneeweifsen flockigen Niederschlag fallen, der Glycogen mit etwas Fett verunreinigt war. Von letzterem durch Behandlung mit Aether befreit und im Vacuo getrocknet stellte es ein schneeweifses mehlartiges und äufserlich überhaupt vollkommen der Stärke oder dem Inulin gleichendes Pulver dar, welches aber unter dem Mikroscop keinerlei Organisation zeigte. Wasser löste es zu einer stark opalisirenden Flüssigkeit, die auch beim Kochen nicht klar wurde, dann viel mehr Blasen am Boden der Proberöhre ansetzte. Durch Jod wurde die Lösung weinroth gefärbt, durch Eisessig *nicht gefällt, vielmehr klarer.* Diese Beobachtung steht im Einklange mit denen Hensen's *), Scherer's **) Lochner's ***), aber im Widerspruche mit den Angaben

*) Hensen: Arch. f. path. Anat. IX, 214.

**) Scherer: Canstatt's Jahresber. 1857, I. Bd., S. 145.

***) Fr. Lochner, über die zuckerbildende Substanz der Leber. Inaug.-Dissertation. Erlangen 1858.

Cl. Bernard's und Lehmann's, von welchen letzterer das Glycogen aus seinen wässerigen Lösungen durch concentrirte Essigsäure gefällt werden läfst. Ein Versuch, das Verhalten der Glycogenlösung gegen den polarisirten Lichtstrahl kennen zu lernen, scheiterte an der starken Opalescenz der Lösung. Die übrigen Eigenschaften des von mir dargestellten Glycogens befanden sich in vollkommener Uebereinstimmung mit den von anderen Chemikern (E. Pelouze, Kekulé u. A.) beobachteten.

Eine von meinem Assistenten Hrn. Th. Klincksieck ausgeführte Elementaranalyse ergab Zahlen, die mit den von Kekulé erhaltenen vollständig übereinstimmten und daher zur Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$ führen.

0,2845 Grm. bei 100° getrockneter Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,4643 Kohlensäure und 0,1635 Wasser, daher :

		berechnet	gefunden
C_{12}	72	44,45	44,50
H_{10}	10	6,17	6,38
O_{10}	80	49,38	49,12
		100,00	100,00.

E. Pelouze gelangte durch seine Analyse zur Formel $C_{12}H_{12}O_{12}$ und Lochner erhielt bei der Analyse seines mit Kali gereinigten Productes Zahlen, die zur Formel $C_{12}H_{12}O_{12} + 2$ aq. führten. Es scheint demnach das Glycogen je nach der Art seiner Darstellung verschiedene Wassermengen binden zu können, oder es sind die aus der Leber unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Kohlehydrate unter sich nicht identisch. Bemerkenswerth ist es jedenfalls, dafs über das Verhalten des Glycogens bei seiner Darstellung noch Widersprüche bestehen, die nicht wohl auf Beobachtungsfehler zurückgeführt werden können. Auf einen dieser Widersprüche haben wir oben aufmerksam gemacht.

III. Ueber Entschwefelung des Leucins.

Bekanntlich hat Städeler*) zuerst darauf aufmerksam gemacht, dafs Leucin, ebensowohl auf künstlichem Wege durch Behandlung gewisser Gewebe und Organe mit Schwefelsäure dargestellt, als auch aus Organen auf die eine oder andere Weise abgeschieden, meist mit wechselnden Mengen einer schwefelhaltigen Substanz gemengt sei, welche selbem sehr hartnäckig anhänge. Die Natur dieses schwefelhaltigen Körpers ist noch unermittelt; Städeler giebt an, dafs durch die Beimengung desselben der Kohlen- und Wasserstoffgehalt des Leucins bei der Analyse herabgedrückt werde; sollte diefs constant sein, so wäre der Bopp'sche schwefelhaltige Körper, der in letzterer Zeit von Erlenmeyer und Schöffer**) näher studirt wurde, ausgeschlossen, denn dieser müfste viel mehr als ein bedeutend kohlenstoffreicherer Körper (63,27 pC.) den Kohlenstoffgehalt des Leucins erhöhen.

Als ich vor einiger Zeit thierische Wolle der Behandlung mit Schwefelsäure unterwarf, erhielt ich neben *flüchtigen Fettsäuren*, worunter die *Propionsäure* durch die Atomgewichtsbestimmung ihres Silbersalzes mit Bestimmtheit erkannt wurde, und reichlichen Mengen von Ammoniak etwa 3 pC. *Tyrosin* und ziemlich viel *Leucin*, welches sich alsbald als schwefelhaltig erwies; auch durch mehrfaches Umkrystallisiren, wobei das Leucin allmälig blendendweifs erhalten wurde, gelang es nicht, dasselbe schwefelfrei zu erhalten, eben so wenig durch die von Städeler zur Darstellung

*) Städeler: wissenschaftl. Mittheil. der Züricher naturf. Gesellsch. März 1860, S. 155.

**) Erlenmeyer u. Schöffer: Zeitschrift f. Chemie 1860.

eines schwefelfreien Tyrosins vorgeschlagene Methode: Behandlung mit Bleiessig und Schwefelwasserstoff; dagegen gelingt es leicht, schwefelhaltiges Leucin durch nachstehendes Verfahren schwefelfrei zu erhalten.

Man löst das Leucin in mäfsig verdünnter Kali- oder Natronlauge, am Besten ersteres, fügt dazu eine Auflösung von Bleioxyd in Kalilauge und erhitzt zum Kochen. Schon nach wenigen Minuten scheidet sich Schwefelblei aus, dessen Menge einige Zeit lang zunimmt. Man filtrirt vom Schwefelblei ab, neutralisirt das Filtrat genau mit Schwefelsäure, dampft im Wasserbade zur Trockne ein, pulvert den Rückstand, kocht denselben mit Alkohol aus und filtrirt kochendheifs. Beim Erkalten scheidet sich aus dem Filtrate das Leucin in schönen perlmutterglänzenden Blättchen aus. Zuweilen ist es schon nach einmaliger Behandlung mit einer alkalischen Lösung von Bleioxyd vollkommen schwefelfrei, zuweilen aber mufs dieselbe noch ein- oder zweimal wiederholt werden. Das so dargestellte Leucin legt sich auf dem Filter zu dem Volumen nach beim Trocknen sehr schwindenden prächtig perlmutterglänzenden Platten ähnlich dem Tyrosin zusammen. Die mit so gereinigten Producten angestellten Elementaranalysen gaben mit denen des Leucins vollkommen übereinstimmende Zahlen. Es verdient Erwähnung, dafs man auf die oben angegebene Weise auch dem *Cystin* seinen Schwefel entziehen kann. Da es nahe liegt, in dem das Leucin verunreinigenden schwefelhaltigen Körper Cystin zu vermuthen, behandelte ich schwefelhaltiges Leucin mit kohlensaurem Ammoniak, worin Cystin unlöslich ist, es löst sich aber Alles vollständig auf; eben so wenig gelang es, aus der alkalischen Lösung des Leucins durch Essigsäure Cystin zu fällen.

IV. Ueber die Anwendung des Ozons zur Reinigung alter vergilbter Drucke, Holzschnitte und Kupferstiche.

Mehrfache Besprechungen mit unserem Universitätsbibliothekar Dr. Röfsler über die Unzulänglichkeit der bekannten Methoden zur Reinigung alter fleckiger Drucke u. s. w. veranlafsten mich, das Ozon, mit dem ich mich gerade damals viel beschäftigte, zu derartigen Reinigungen anzuwenden. Meine Hoffnung, dadurch bessere Wirkung zu erzielen, wie durch die bis dahin bekannten Methoden, erfüllte sich in für mich wirklich überraschender Weise. Bei richtiger Anwendung des Ozons kann man altes bedrucktes Papier, Holzschnitte, Kupferstiche u. dergleichen, die ganz dunkelbraun, auf mannigfache Weise besudelt oder auch wohl mit Farbe übermalt sind, in kurzer Zeit so vollkommen weifs erhalten, als hätten sie eben erst die Presse verlassen, und zwar, was von besonderer Wichtigkeit ist, ohne dafs dadurch, eine richtige Behandlung vorausgesetzt, die Schwärze des Druckes und eben so auch der Crayonzeichnungen im Geringsten beeinträchtigt wird. Erst in der letzten Zeit wurde mir ein Buch aus dem sechszehnten Jahrhundert zugestellt, in welchem einige Sätze auf einer Seite dick mit einer schwarzen glänzenden Farbe überstrichen waren, um dieselben unleserlich zu machen; in der That war auch von den bedenklichen Zeilen keine Spur zu entdecken und die Striche glichen vollkommen den Censurstrichen russischer Zeitungen. Wäre den Mönchen des sechszehnten Jahrhunderts Druckerschwärze so zugänglich gewesen wie den russischen Censurbeamten unserer Zeit, so wären meine Bemühungen, diese den Werth des Buches wesentlich beeinträchtigenden Striche zu entfernen, erfolglos geblieben; so aber genügte eine 36stündige Behandlung mit Ozon, um sie so vollständig verschwinden

zu machen, dafs Niemand auch bei der aufmerksamsten Betrachtung es dem Blatt ansehen konnte, dafs hier einige Zeilen mit schwarzer Farbe überfahren waren. Eben so gelang es mir, einen Dürer'schen Holzschnitt, der mit einer dunkelgelben Farbe übermalt war, vollkommen weifs zu erhalten. Es erscheint überflüssig, die Zahl der Beispiele, die ich allerdings in grofser Menge anführen könnte, hier noch weiter zu vermehren. Ich habe wiederholt Gelegenheit gehabt, Fachgenossen, unter Anderen auch Herrn v. Liebig, Proben zu zeigen, und alle waren über die erzielten Resultate verwundert. Ueberdiefs kann Jeder sich sofort von den Wirkungen selbst überzeugen, denn die Versuche gelingen unter geeigneten Bedingungen so leicht, dafs ich sie in meinen Vorlesungen zur Erläuterung der Eigenschaften des Ozons anzustellen pflege, wozu sie in der That trefflich geeignet sind. Auch Tinte wird vom Ozon vollständig weggenommen, und es genügte eine ganz kurze Behandlung, um Schriftzüge mit Tinte geschrieben vom Papier verschwinden zu machen, welches so weifs zurückbleibt, als wäre es noch nie durch eine Feder entweiht worden. Nach einiger Zeit werden übrigens die Züge blafsgelb und dadurch sichtbar (von Eisenoxyd); wenn man das Papier aber nach der Behandlung mit Ozon durch mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuertes Wasser zieht, so ist das Wiedersichtbarwerden dadurch vollständig vermieden.

Die Druckerschwärze wird von Ozon nicht oder nicht in bemerkbarer Weise angegriffen, wenn man die Behandlung damit nicht zu lange fortsetzt; eben so wenig aber gelingt es, dadurch Flecken von Fett oder solche von Pilzen herrührend (Stockflecken) zu entfernen. Pflanzenfarben werden vollständig weggenommen, Metallfarben aber bleiben unverändert. Das Verfahren, welches ich bisher angewendet habe, ist sehr einfach : Man bringt in einen möglichst grofsen Schwefel-

säureballon mit weitem Halse ein Stück Phosphor von etwa 3″ Länge und $^1/_2$″ Durchmesser und reiner Oberfläche, gießt hierauf so viel Wasser von etwa 30° C. in den Ballon, daß der Phosphor etwa zur Hälfte davon bedeckt wird, verschließt den Ballon lose mit einem Korke und läßt ihn so lange in einem mäßig temperirten Locale stehen, bis er möglichst stark mit Ozon beladen ist, was nach 12 bis 18 Stunden der Fall zu sein pflegt. Dieß ist bekanntlich das Schönbein'sche Verfahren der Ozonentwickelung. Sodann hängt man, ohne den Phosphor und das Wasser zu entfernen, die zu bleichenden Papiere an einen Platindraht in passender Weise befestigt, aufgerollt und gleichmäßig mit destillirtem Wasser befeuchtet in den Ballon, so daß sie sich etwa in der Mitte desselben befinden, indem man den Platindraht durch den aufgesetzten Kork in die Tubulatur einklemmt, und überläßt das Ganze sich selbst. Sehr bald sieht man die Papierrolle von den weißen, von der Oberfläche des Phosphors sich erhebenden Rauchsäulchen fortwährend umspült, und die fleckigen farbigen Stellen daran allmälig verschwinden. Es hängt von der Beschaffenheit des zu reinigenden Gegenstandes ab, wann die Reinigung vollendet ist, doch habe ich auch bei den ungünstigsten Verhältnissen dazu nie länger wie drei Tage gebraucht; altersbraun gewordene oder durch Kaffeeflecken verunreinigte Drucke waren meist schon nach zwei Tagen vollkommen weiß und rein geworden. Sind alle Flecken verschwunden, so ist damit die Behandlung keineswegs zu Ende, denn man kann sich leicht davon überzeugen, daß nun die Papiere stark sauer reagiren. Trocknet man sie sofort in diesem Zustande, so werden sie nicht allein außerordentlich brüchig, sondern sie dunkeln auch auffallend rasch nach. Um dieß zu vermeiden muß die Säure vollständig entfernt werden. Zu diesem Behufe bringt man sie aus dem Ballon in Wasser und läßt sie unter öfter wieder-

holter Erneuerung desselben darin so lange liegen, bis ein an die Papiere gedrücktes Lackmuspapier nur mehr schwach geröthet wird; sodann nimmt man sie durch Wasser, welches mit einigen Tropfen Sodalösung versetzt ist, breitet sie auf Glastafeln aus und läfst etwa 24 Stunden lang, indem man die Glastafeln in leicht geneigter Stellung in einen Halter einspannt, einen dünnen Strahl Wasser darüber fliefsen. Man läfst sie dann so lange auf den Glastafeln, bis sie so trocken geworden sind, dafs man sie ohne Gefahr des Zerreifsens davon ablösen kann und bringt sie, um sie vollständig zu trocknen, zwischen Filtrirpapier. Es ist zweckmäfsig, die Papiere alsbald nach dem Trocknen planiren zu lassen.

Dieses Verfahren eignet sich selbstverständlich nicht zur Ausführung in gröfserem Mafsstabe, allein es leuchtet ein, dafs es bei der Einfachheit seiner Natur keines besonderen Scharfsinns von Seite des betreffenden Technikers bedürfen wird, um daran solche Modificationen anzubringen, welche die Anwendung desselben im Grofsen ermöglichen. Statt eines Ballons könnte z. B. ein grofser, innen mit Glas gefütterter Kasten zur Entwickelung des Ozons benutzt werden, der mit einem übergreifenden Deckel versehen wäre, an dessen Innenfläche mittelst Klemmen die Papiere in gröfserer Zahl parallel neben einander und frei in den Kasten hereinhängend befestigt würden. Doch müfsten an den an einander stofsenden Glasflächen dieselben sehr vollständig anstofsen, denn ich habe mich überzeugt, dafs Glaserkitt das Ozon sehr begierig aufnimmt. Am Besten wäre es, sich gleich Glaströge von passender Gröfse anfertigen zu lassen.

Nach den von mir erlangten Resultaten lag es nahe, die Einwirkung des Ozons auf gebräunte nachgedunkelte Oelgemälde zu versuchen; allein es ergab sich, dafs dadurch der Zweck der Reinigung nicht erreicht wird. Sie werden wohl etwas heller, allein durch eine offenbar ungleichmäfsige

Einwirkung zugleich auch rauh, fleckig und matt. Doch wäre es möglich, dafs unter erst noch zu ermittelnden Bedingungen dadurch günstigere Erfolge erzielt wurden.

Schliefslich bemerke ich noch, dafs bei Kupferstichen vorzugsweise darauf zu sehen ist, dafs die Einwirkung des Ozons nicht zu lange dauert, indem sonst die Schwärze der hier so feinen Contouren beeinträchtigt wird. Durch einige Uebung läfst sich die richtige Dauer des Versuchs übrigens leicht bemessen.

Es bedarf endlich wohl kaum einer besonderen Erwähnung, dafs das so eben beschriebene Verfahren nichts weiter ist, wie eine Anwendung der von Schönbein schon ermittelten Thatsache der bleichenden Wirkungen des Ozons.

V. Zur Kenntnifs des Glycyrrhizins.

Die Untersuchungen von A. Vogel jun.*) und von Lade**) über das Glycyrrhizin haben weder bezüglich der Zusammensetzung dieses Körpers, noch auch bezüglich seiner Eigenschaften zu übereinstimmenden Resultaten geführt, und es erschien eine Revision der chemischen Beziehungen desselben um so mehr geboten, als man seither eine Menge von Bitterstoffen als gepaarte Zuckerverbindungen, sogenannte Glucoside, erkannt hatte. Diese Betrachtung veranlafste mich, das Glycyrrhizin einer neuen Untersuchung zu unterwerfen, im Laufe deren sich es denn in der That bald herausstellte, dafs es den Glucosiden zugezählt werden müsse. Allein im Uebrigen gehörten die erlangten Resultate keineswegs zu

*) Journ. f. pract. Chemie XXVIII, 1.

**) Diese Annalen LIX, 224.

den „dankbaren", da es nicht gelang, irgend eines der gewonnenen Producte krystallisirt zu erhalten und auch die Verbindungen des Glycyrrhizins wenig geeignet erschienen, die Frage seiner Formel definitiv zu erledigen. Als ich daher das mir zu Gebote stehende Material aufgearbeitet hatte, stand ich vorläufig von einer weiteren Verfolgung des Gegenstandes ab. Ich glaube aber um so weniger die gemachten Beobachtungen noch länger zurückhalten zu sollen, als ich es ganz unentschieden lassen mufs, wann und ob ich den Gegenstaud wieder aufnehmen werde und dieselben doch einiges Interesse und Anhaltspunkte für weitere Untersuchungen darbieten dürften.

Zur Darstellung des Glycyrrhizins diente mir die russische Süfsholzwurzel, und es verdient diefs um so mehr besonders hervorgehoben zu werden, als man aus der spanischen ein immer sehr stark gefärbtes und aufserordentlich schwierig zu reinigendes Glycyrrhizin erhält. Die Methode, deren ich mich zunächst bei der Darstellung des Glycyrrhizins bediente, war die von Lade beschriebene; ich überzeugte mich aber bald, dafs man dadurch ein Product erhält, welches noch mit einem harzartigen aus der alkoholischen Lösung durch Aether fällbaren Körper verunreinigt ist, und es wurde demgemäfs das Verfahren etwas modificirt.

Der wässerige dunkelgelb gefärbte Auszug der Süfsholzwurzel wurde rasch aufgekocht, von dem entstandenen grünlichbraunen Coagulum abfiltrirt und das Filtrat concentrirt, wobei sich gewöhnlich noch eine gewisse Menge eines stickstoffhaltigen Körpers ausschied, der von der Flüssigkeit getrennt wurde. Hierauf wurde so lange verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, als noch ein Niederschlag entstand, der alle die Eigenschaften zeigte, die bereits Lade angegeben hatte. Anfänglich hellgelb und flockig, verwandelte er sich schon nach wenigen Stunden in eine zähe pechartige dunkelbraune

Masse. Nachdem sich dieselbe vollständig abgesetzt hatte, wurde die überstehende Flüssigkeit davon abgegossen und der Niederschlag so lange mit Wasser behandelt, als dasselbe noch saure Reaction annahm und bis eine filtrirte Probe mit Chlorbaryum keine Trübung mehr zeigte. Hierauf wurde der Niederschlag in Alkohol gelöst und die Lösung im Wasserbade abgedampft; es blieb eine braune glänzende Masse zurück, die aber, so oft auch dieses Verfahren wiederholt werden mochte, nicht heller wurde und gepulvert ein wenige Garantien der Reinheit bietendes braungelbes Pulver darstellte. Zu weiterer Reinigung wurde dasselbe abermals in Weingeist von 0,82 pC. aufgenommen und die nicht zu concentrirte alkoholische Lösung mit kleinen Parthien Aether versetzt, wobei sich nach einiger Zeit eine braune harzartige Masse, die beim Trocknen ganz pechschwarz wurde, abschied, während die darüber stehende, früher braunroth gefärbte Lösung in ein dunkles Weingelb überging. Die vom Absatz getrennte Flüssigkeit im Wasserbade wieder abgedampft, in Alkohol aufgenommen und wieder mit Aether versetzt, liefs abermals eine geringe Menge eines Harzes fallen und wurde nun ganz leicht weingelb. Nach dem Abdampfen hinterliefs sie einen hellgelben firnifsartigen glänzenden Rückstand, der sich leicht pulvern liefs, und dann ein schwach gelbliches, im Aeufseren reiner Gerbsäure sehr ähnliches Pulver darstellte.

Die Eigenschaften des so gereinigten Glycyrrhizins waren nachstehende: amorphes gelblichweifses Pulver von intensiv bittersüfsem Geschmacke, schmilzt beim Erhitzen, fängt Feuer und verbrennt mit leuchtender Flamme unter Hinterlassung eines ganz geringen Aschenrückstandes (0,203 pC.); ist in kaltem Wasser schwierig, in heifsem dagegen ziemlich leicht mit gelber Farbe löslich; beim Erkalten scheidet sich ein kleiner Theil in harzigen Tröpfchen ab und es trübt sich die Lösung; in Alkohol löst sich das Glycyrrhizin schon in

der Kälte sehr leicht, und ebenso löst es sich bei gelindem Erwärmen auch in Aether vollständig auf. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothbrauner Farbe, beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser fallen graubraune Flocken nieder; Alkalien lösen mit tiefrothgelber Farbe unter Entwickelung eines eigenthümlichen Geruches, ebenso Ammoniak.

Längeres Kochen des Glycyrrhizins mit verdünnten Säuren bewirkt eine weiter unten näher zu betrachtende Spaltung desselben. Salpetersäure bewirkt schon in der Kälte eine Zersetzung, indem sich unter Entwickelung reichlicher rother Dämpfe ein hellgelber Körper abscheidet; in der Wärme ist die Einwirkung eine noch energischere; es wird eine krystallisirbare blafsgelbe *Nitrosäure* (wahrscheinlich *Oxypikrinsäure*) und Oxalsäure gebildet.

Chromsaures Kali und Schwefelsäure zeigt heftige Einwirkung unter Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd, und ebenso ruft auch Bleisuperoxyd eine heftige Reaction hervor.

In den wässerigen Lösungen des Glycyrrhizins erzeugen Chlorbaryum, schwefelsaure Bittererde, schwefelsaures Kupfer, Eisenchlorid und Bleiessig Niederschläge; Chlorcalcium dagegen, Eisenoxydulsalze, Quecksilberoxydul- und Silbersalze sowie Bleizucker nur Trübungen. Wird Bleizuckerlösung mit Ammoniak so lange versetzt, als sich der entstehende Niederschlag noch löst, und hierauf Glycyrrhinlösung hinzugefügt, so bildet sich ein voluminöser flockiger gelber Niederschlag. Auf diese Niederschläge werden wir später noch zurückkommen.

Ich habe mich überzeugt, dafs man nach der von A. Vogel jun. in Anwendung gezogenen Methode: Fällung mit basisch-essigsaurem Bleioxyd, Zerlegung des Bleiniederschlags mit Schwefelwasserstoff u. s. w. ein Glycyrrhizin erhält, welches in seinen Eigenschaften und seiner Zusammen-

setzung mit dem nach meiner Methode dargestellten übereinstimmt.

Die Analysen des Glycyrrhizins mit chromsaurem Blei führten zu folgenden Zahlen (Material von verschiedenen Bereitungen herrührend) :

I. 0,368 Grm. Glycyrrhizin gaben 0,261 HO und 0,8315 CO_2.
II. 0,392 „ „ „ 0,268 HO ; die Kohlensäure ging verloren.
III. 0,442 Grm. Glycyrrhizin gaben 0,306 HO und 0,9965 CO_2.
IV. 0,285 „ „ „ 0,1965 „ „ 0,6454 „
V. 0,3716 „ „ „ 0,258 „ „ 0,8320 „
VI. 0,3728 „ „ nach der A. Vogel'schen Methode bereitet gaben 0,2588 HO und 0,8385 CO_2.

Sonach in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	61,63	—	61,49	61,76	61,09	61,34
Wasserstoff	7,88	7,61	7,69	7,66	7,72	7,71
Sauerstoff	30,49	—	30,82	30,58	31,19	30,95
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Diese Zahlen zeigen vollständige Uebereinstimmung mit den von A. Vogel erhaltenen. Vogel fand, wenn wir seinen Kohlenstoff auf das nun übliche Aequivalent des Kohlenstoffs = 75 umrechnen :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	61,91	61,45	61,58
Wasserstoff	7,62	7,64	7,67

Dagegen weichen sie von den Zahlen der Analysen von Lade nicht unbedeutend ab. Lade erhielt nämlich 60,61 bis 61,26 Kohlenstoff und 7,09 bis 7,39 Wasserstoff. Eine Erklärung der Differenzen bietet keine Schwierigkeiten dar, wenn man berücksichtigt, dafs Lade von seinem Körper angiebt, dafs er noch etwas Stickstoff enthalten habe, und wenn man sich daran erinnert, dafs das Lade'sche Glycyrrhizin, wie meine Versuche gezeigt haben, noch mit einem harzartigen Körper verunreinigt ist, der aus der alkoholischen Lösung durch Aether ausgefällt werden kann. Von der Ab-

wesenheit des Stickstoffs und des Schwefels in meinem Glycyrrhizin habe ich mich wiederholt überzeugt.

A. Vogel leitet aus seinen Analysen die Formel $C_{16}H_{12}O_6$ ab; da aber das Glycyrrhizin, wie sogleich gezeigt werden soll, ein Glucosid ist, so kann diese Formel unmöglich die richtige sein.

Spaltung des Glycyrrhizins durch verdünnte Säuren. — 30 Grm. Glycyrrhizin in 600 Grm. Wasser gelöst wurden mit 30 Grm. concentrirter Salzsäure vermischt. Es entstand sofort ein flockiger gelber Niederschlag. Hierauf wurde die Flüssigkeit 4 Stunden lang in einem Kolben unter möglichstem Abschlusse der atmosphärischen Luft und Erneuerung des verdunstenden Wassers gekocht. Der Niederschlag schmolz dabei zu einer braunrothen Masse, während sich auch die Flüssigkeit selbst braunroth färbte. Nach vierstündigem Kochen, wobei sich fortwährend ein eigenthümlicher etwas aromatischer Geruch entwickelte, war die geschmolzene Masse in ein sprödes braunes, jetzt auch beim Kochen nicht mehr schmelzendes Harz verwandelt, während die Flüssigkeit eine dunkel weingelbe Färbung angenommen hatte. Hierauf wurde die Operation unterbrochen, das ausgeschiedene Harz auf einem Filter gesammelt und vollständig mit Wasser ausgewaschen. Aus dem Filtrat wurde die Salzsäure durch essigsaures Silber gefällt, das Filtrat vom Chlorsilberniederschlage zur Entfernung des überschüssigen Silberoxydes mit Schwefelwasserstoff behandelt, und das Filtrat vom Schwefelsilber im Wasserbade eingedampft. Es blieb ein bräunlich gefärbter, rein aber schwach süfs schmeckender Syrup, der auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden konnte. Dieser Syrup enthielt direct gährungsfähigen Zucker, der Kupferoxydsalze bei Gegenwart von Alkali schon in der Kälte reducirte, Wismuthoxyd bei Gegenwart von kohlensaurem Natron schwärzte, durch Kali eine braune Färbung annahm, mit Galle

und Schwefelsäure sehr schön die Pettenkofer'sche Reaction zeigte, und endlich mit Hefe versetzt alsbald in Gährung überging und Weingeist und Kohlensäure lieferte.

Dieselbe Spaltung erfolgte, als das Glycyrrhizin mit verdünnter Schwefelsäure gekocht wurde.

Das Glycyrrhizin spaltet sich demnach beim Kochen mit verdünnten Säuren in ein Harz : *Glycyrretin*, und in *Zucker*, es gehört demnach zu den Glucosiden. Eine ähnliche Spaltung durch Emulsin oder andere Fermente hervorzurufen gelang nicht.

Die Eigenschaften des Glycyrretins, so wie es ursprünglich erhalten wurde, waren folgende : braungelbes Harz, anfänglich kaum, dann aber stark bitter schmeckend. Auf Platinblech erhitzt schmilzt es leicht, fängt Feuer und verbrennt mit stark rufsender Flamme wie Harz ohne Aschenrückstand. In Wasser ist es unlöslich und schmilzt auch in kochendem nicht, in Alkohol dagegen ist es leicht löslich und wird daraus durch Wasser wieder niedergeschlagen, in Aether ist es ebenfalls, jedoch etwas schwieriger löslich. Alkalien, auch Ammoniak lösen es mit braunrother Farbe auf und aus diesen Lösungen wird es durch Säuren wieder niedergeschlagen. Concentrirte Schwefelsäure löst das Glycyrretin mit amaranthrother Farbe, die allmälig in Purpurviolett übergeht. Wird die Lösung mit Wasser verdünnt, so geht die Farbe in reines Violett über und es fällt ein blauschwarzer Niederschlag. Die alkoholische Lösung des Harzes kann durch Knochenkohle entfärbt werden, was in so ferne besonders erwähnt werden mufs, weil das Glycyrrhizin durch Knochenkohle *nicht* entfärbt werden kann. Das mit Knochenkohle entfärbte Glycyrretin ist gepulvert beinahe weifs, nur ganz leicht gelblich. Es krystallisirt zu erhalten gelang in keiner Weise.

Wiederholte Analysen des Glycyrretins, mit Producten verschiedener Bereitung angestellt, führten zu keinen übereinstimmenden Zahlen, woraus geschlossen werden mufs, dafs dasselbe beim Kochen mit Säuren je nach der Dauer desselben selbst weitere Veränderungen erleidet. Ich erhielt 73 bis 75 pC. Kohlenstoff und 9,53 bis 10,39 Wasserstoff. Die unten zu erwähnenden Verbindungen des Glycyrrhizins lassen die Formel $C_{48}H_{36}O_{18}$ für dasselbe einigermafsen wahrscheinlich erscheinen; nähme man an, dafs der bei der Spaltung des Glycyrrhizins gebildete Zucker Traubenzucker oder damit isomer, sonach nach der Formel $C_{12}H_{12}O_{12}$ zusammengesetzt wäre, und dafs die Spaltung, analog der der meisten übrigen Glucoside unter Aufnahme von 2 Aeq. HO erfolgte, so wäre die Formel des Glycyrretins $C_{36}H_{26}O_8$, womit aber die gefundenen Zahlen gar nicht stimmen. So möglich es daher auch ist, dafs die Spaltung nach der Formelgleichung $C_{48}H_{36}O_{18} + 2\,HO = C_{36}H_{26}O_8 + C_{12}H_{12}O_{12}$ erfolgt, so fehlt doch hierfür aller und jeder Beweis, und selbst dann, wenn es gelänge, das Glycyrretin von constanter Zusammensetzung zu erhalten, wäre ein Beweis so lange nicht geliefert, als es nicht gelingt, den sich abspaltenden Zucker in einer zur Analyse geeigneten Form zu erhalten. Ein Versuch, mittelst des in neuerer Zeit von Rochleder *) zur Spaltung der Glucoside vorgeschlagenen sehr umständlichen Verfahrens zu reinen Spaltungsproducten zu gelangen, hatte keinen besseren Erfolg. Immerhin aber bleibt es bemerkenswerth, dafs ich bei einem quantitativen Versuche bei der Spaltung des Glycyrrhizins genau diejenige Menge Glycyrretin erhielt, die ich erhalten mufste, wenn der Vorgang nach obiger Formelgleichung erfolgte. Der Berechnung nach müfste man 65,3 pC.

*) Sitzungsber. der Acad. d. Wissenschaften zu Wien; math.-naturwissensch. Klasse XXIV, 32.

Glycyrretin erhalten; 5,463 Grm. Glycyrrhizin gaben mir 3,576 Glycyrretin = 65,4 pC. Dagegen müfsten nach der Berechnung 38,4 pC. Zucker erhalten werden, ich erhielt aber nur 17,5 pC. Zucker, demnach weniger wie die Hälfte der berechneten Menge.

Verbindungen des Glycyrrhizins. — Die Niederschläge, welche Metallsalze theils in den wässerigen, theils in den alkoholischen Lösungen des Glycyrrhizins erzeugen, sind überbasische Verbindungen, welche nur zum Theil von constanter Zusammensetzung erhalten werden können und daher für die Feststellung der Formel des Glycyrrhizins von um so geringerem Werthe sind, als keine einzige dieser Verbindungen krystallisirt erhalten werden kann. Weder die Analyse der Blei- noch jene der Kalkverbindung führte zu ähnlichen Zahlen, wie sie A. Vogel und Lade erhalten hatten; doch liefs sich gerade die Zusammensetzung dieser Verbindungen auf eine mögliche Formel des Glycyrrhizins zurückführen.

Glycyrrhizin-Bleiverbindung. — Diese wurde dargestellt, indem eine wässerige Lösung des Glycyrrhizins so lange unter beständigem Umrühren mit einer Auflösung von Bleizucker, der etwas Ammoniak zugefügt war, versetzt wurde, bis der gröfste Theil des Glycyrrhizins ausgefällt war. Der Niederschlag wurde mit destillirtem Wasser vollständig ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Gelblichweifser flockiger Niederschlag, beim Trocknen sich in ein blafsgelbes Pulver verwandelnd, unlöslich in Wasser und in Alkohol.

1,542 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung gaben 0,877 Bleioxyd = 56,88 pC.

1,256 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung gaben 0,964 schwefelsaures Bleioxyd = 0,709 Bleioxyd = 56,45 pC.

0,818 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung gaben 0,215 Wasser und 0,722 Kohlensäure.

Aus diesen Zahlen läfst sich nachstehende Formel eines überbasischen Bleisalzes ableiten : $C_{48}H_{36}O_{18}$, 2 PbO . 4 PbO, HO, für welche sich mit den gefundenen sehr übereinstimmende Zahlen berechnen :

		berechnet	gefunden	
C_{48}	288	24,52	24,07	—
H_{40}	40	3,46	2,92	—
O_{22}	176	14,94	16,13	—
6 PbO	670,2	57,08	56,88	56,45
	1174,2	100,00	100,00.	

Wird eine alkoholische Glycyrrhizinlösung mit Bleizuckerlösung gefällt, so bemerkt man, dafs wenn Alles ausgefällt scheint das Filtrat mit viel Bleizucker versetzt sich wieder trübt und einen körnigen dunkelgelben Niederschlag abscheidet, zwischen dessen Masse hie und da harzähnliche Tröpfchen eingebettet sind. Wird dieser Niederschlag mit Alkohol behandelt, so lösen sich diese harzähnlichen Tröpfchen auf und es bleibt nur der körnige Niederschlag. Die Fällung der harzigen Masse scheint somit lediglich durch das Wasser der Bleizuckerlösung zu erfolgen. Das Filtrat mit Bleiessig versetzt gab abermals einen ziemlich reichlichen, dem durch Bleizucker erzeugten ganz ähnlichen Niederschlag. Beide Niederschläge, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, gaben wieder Glycyrrhizin, welches bei der Elementaranalyse übereinstimmende Zahlen gab. Die Filtrate vom Bleizucker- und Bleiessig-Niederschlage sind übrigens noch stark gelb gefärbt, es wird demnach das Glycyrrhizin aus seinen Lösungen durch diese beiden Fällungsmittel nicht vollständig ausgefällt.

Glycyrrhizin-Kalkverbindung. — Dieselbe wurde durch Fällung einer alkoholischen Glycyrrhizinlösung mit einer weingeistigen Chlorcalciumlösung und vollständiges Auswaschen des erhaltenen blafsgelben Niederschlags mit Weingeist dargestellt.

0,351 Grm. der Kalkverbindung gaben 0,076 schwefelsauren Kalk = 0,031 Kalk = 8,91 pC.

0,298 Grm. der Kalkverbindung gaben 0,060 schwefelsauren Kalk = 0,0247 Kalk = 8,29 pC.

0,4962 Grm. der Kalkverbindung gaben 0,3166 Wasser und 0,980 Kohlensäure.

Aus diesen Zahlen läfst sich die nachstehende Formel berechnen :

$$2\,(C_{48}H_{36}O_{18}),\ 3\,CaO,\ 4\,HO,$$

welche verlangt :

			berechnet	gefunden	
C	96	576	54,54	53,86	—
H	76	76	7,19	7,08	—
O	40	320	30,30	30,77	—
CaO	3	84	7,97	8,29	8,91
		1056	100,00	100,00.	

Zersetzungsproducte des Glycyrrhizins durch Salpetersäure und durch Salpeter-Schwefelsäure. — Lade erhielt bei der Behandlung des Glycyrrhizins mit Salpetersäure ein ein hellgelbes, in Alkohol und Aether lösliches Pulver darstellendes Zersetzungsproduct, bei dessen Analyse er die Zahlen : Kohlenstoff 57,40, 57,31, 56,98, Wasserstoff 6,00, 6,09, 6,00 erhielt. Auch ich erhielt bei der Behandlung des Glycyrrhizins mit Salpetersäure einen Körper, der sich im Allgemeinen dem Lade'schen ähnlich verhielt, allein nach dem Lade'schen Verfahren weiter gereinigt bei der Analyse abweichende Zahlen gab. Ich erhielt nämlich :

0,2615 Grm. gaben 0,1712 Wasser und 0,5845 Kohlensäure.

Demnach in 100 Theilen :		Die Formel $C_{48}H_{34}O_{18}$ würde verlangen :		
Kohlenstoff	60,95	C_{48}	288	61,80
Wasserstoff	7,27	H_{34}	34	7,29
Sauerstoff	31,78	O_{18}	144	30,91
	100,00			100,00.

Es würde demnach, wenn wir die Uebereinstimmung der gefundenen Zahlen mit den berechneten für genügend halten

wollen, dieser Körper aus dem Glycyrrhizin durch Oxydation von 2 H entstehen.

Einen ähnlichen Körper erhielt ich durch Behandlung von Glycyrrhizin mit einem Gemische von *Salpetersäure* und *Schwefelsäure*; es findet anfangs eine heftige Einwirkung statt, die alsbald durch Einstellen des Gefäfses in kaltes Wasser gemäfsigt werden kann. Nach einer Stunde schon scheint dieselbe beendigt, und es hat sich ein gelbweifser pulveriger vollkommen amorpher Körper abgeschieden, der ebenso wie der vorige kein Nitrokörper, sondern stickstofffrei ist und den Character einer Harzsäure zeigt. Seine Löslichkeitsverhältnisse stimmen mit denen des Lade'schen Körpers überein und auch seine Zusammensetzung nähert sich mehr der von Lade für seinen durch Salpetersäure erhaltenen Körper gefundenen.

0,312 Grm. gaben 0,187 Wasser und 0,6526 Kohlensäure. Die Formel $C_{48}H_{34}O_{22}$ würde verlangen :

			berechnet	gefunden
C	48	288	57,83	57,04
H	34	34	6,82	6,66
O	22	176	35,35	36,30
			100,00	100,00.

Die von dem Lade'schen Körper getrennte Salpetersäure eingedampft scheidet eine *Nitrosäure*, die sehr wahrscheinlich *Oxypikrinsäure* ist, und Oxalsäure aus.

Diese Beobachtungen, so lückenhaft sie sind, geben der Formel $C_{48}H_{36}O_{18}$ für das Glycyrrhizin einige Wahrscheinlichkeit.

VI. Ueber Monobrombuttersäure und Bromvaleriansäure; von *E. v. Gorup-Besanez* und *Th. Klincksieck.*

Nachdem Perkin und Duppa*) gezeigt haben, dafs sich Mono- und Dibromessigsäure durch Erhitzen von Brom mit Essigsäurehydrat in zugeschmolzenen Röhren erzeugen lassen, durfte man erwarten, auch die Bromsubstitutionsproducte der höheren Glieder der Säurereihe auf diesem Wege zu erhalten. In der That gelang es uns, nicht allein Monobrombuttersäure darzustellen, sondern auch Bromvaleriansäure zu gewinnen; es zeigte sich aber bald, dafs diese Verbindungen um so unbeständigere sind, je höher das Atomgewicht der Säure ist, ein Umstand, der die Reindarstellung und Isolirung der Producte sehr erschwert.

Um die Monobrombuttersäure zu erhalten, wurden 2 Aeq. vollkommen getrocknetes und reines Brom mit 1 Aeq. reinem Buttersäurehydrat von 156° Siedepunkt in starke Glasröhren eingeschmolzen und im Oelbade allmälig bis auf 150° erhitzt. Diese Temperatur wurde 2 bis 4 Stunden lang erhalten und dann das Ganze langsam erkalten gelassen. Es ist bei dieser Operation grofse Vorsicht anzuwenden, da die Zersetzung meist momentan bei 144 bis 147° erfolgt und häufig die Röhren unter heftiger Explosion zersprengt werden.

Nach Herausnahme der Röhren zeigten dieselben einen homogenen hellgelben flüssigen Inhalt, aber kein freies Brom mehr. Oeffnete man sie sofort, so entwickelte sich das Bromwasserstoffgas nicht selten mit solcher Heftigkeit, dafs ein Theil des flüssigen Inhaltes herausgeschleudert wurde. Um diefs zu vermeiden, wurden sie einige Zeit in eine Kältemischung gebracht und dann erst geöffnet. Auch nun ent-

*) Diese Annalen CV, 51; CVIII, 106; CX, 115.

wichen grofse Mengen von Bromwasserstoff. Wir versuchten zuerst durch Destillation der Flüssigkeit die überschüssige Bromwasserstoffsäure und möglicher Weise unverbundene Buttersäure zu trennen, allein es zeigte sich bald, dafs die Brombuttersäure dabei selbst zersetzt wird, indem fortwährend Ströme von Bromwasserstoff entweichen; eben so wenig gelang die directe Darstellung des Bleisalzes. Wir versuchten daher die Darstellung der Aethylverbindung, welche leicht und vollständig gelang.

Wir lösten den Inhalt der Röhren in dem vierfachen Volumen starken Weingeists von 90° und leiteten in diese Lösung einen Strom Chlorwasserstoffgases bis zur vollkommenen Sättigung; wurde die so gesättigte alkoholische Lösung mit etwa dem dreifachen Volumen Wasser vermischt und tüchtig umgeschüttelt, so schied sich bald eine gelbliche ölartige schwere Flüssigkeit am Boden des Gefäfses ab, die ein Gemenge von buttersaurem und monobrombuttersaurem Aethyl war. Von der überstehenden Flüssigkeit mittelst eines Scheidetrichters getrennt wurde sie zuerst mit einer Lösung von kohlensaurem Natron und hierauf wiederholt mit Wasser gewaschen, endlich durch Chlorcalcium entwässert. Bei der Destillation dieser Flüssigkeit ging eine schwere farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch über; das Sieden begann bei 130° und es stieg die Temperatur allmälig auf 185°. Das Destillat war ein Gemenge von brombuttersaurem und buttersaurem Aethyl, und gab bei der Analyse Zahlen, welche dieser Voraussetzung entsprachen. Die Flüssigkeit wurde nun einer fractionirten Destillation unterworfen und das von 175 bis 185° Uebergehende für sich aufgefangen. Das Destillat, eine vollkommen neutrale, farblose, angenehm riechende schwere ölige Flüssigkeit, erwies sich als ziemlich reines *brombuttersaures Aethyl* $= \left.\begin{matrix} C_8H_6BrO_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2$.

0,3785 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,2051 Wasser und 0,4998 Kohlensäure.

1,6245 Grm. Substanz gaben mit Natronkalk geglüht u. s. w. 1,5742 Bromsilber.

Diese Zahlen ergeben mit den berechneten genügende Uebereinstimmung, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt:

		berechnet		gefunden
Kohlenstoff	12	72	36,92	36,01
Wasserstoff	11	11	5,64	6,02
Brom	1	80	41,03	41,23
Sauerstoff	4	32	16,41	16,74
			100,00	100,00.

Eine nochmalige Rectification gestattete die geringe Menge des Materials nicht mehr; sie hätte zweifelsohne ein ganz reines Product gegeben.

Durch Kochen mit caustischen Alkalien wird das brombuttersaure Aethyl nur sehr langsam und unvollständig zersetzt, wohl aber gelang es auf folgende Weise: Das monobrombuttersaure Aethyl wurde mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Bleioxydhydrat in Röhren eingeschmolzen und längere Zeit unter häufigem Umschütteln im Wasserbade erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren entwich Alkoholdampf und die Brombuttersäure war an Bleioxyd gebunden. Das Bleisalz wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt und so die freie Monobrombuttersäure erhalten. Es gelang aber nicht, die Auflösung derselben zu concentriren, denn selbst beim Verdunsten im luftleeren Raum über Schwefelsäure zersetzt sich die Säure unter Entwickelung von Bromwasserstoff mit zunehmender Concentration.

Noch ist zu bemerken, dafs sich bei der Einwirkung von Brom auf Buttersäure offenbar als secundäres Zersetzungsproduct ein Körper bildet, der einen durchdringenden senfölartigen, zum Thränen reizenden Geruch besitzt. Es gelang bisher noch nicht, diesen Körper in einer zur näheren Untersuchung desselben hinreichenden Menge abzuscheiden.

Unterwirft man reines Valeriansäurehydrat mit Brom derselben Behandlung, und zwar in denselben Aequivalentverhältnissen, so erfolgt ebenfalls die Vereinigung und es wird wahrscheinlich ebenfalls Monobromvaleriansäure gebildet. Beim Oeffnen der Röhre entweicht Bromwasserstoffgas in reichlicher Menge und mit grofser Heftigkeit, und auch hier finden nicht selten Explosionen statt. Sättigt man den in Alkohol aufgelösten Röhreninhalt mit Chlorwasserstoffgas und vermischt mit Wasser, so fällt eine neutrale ölige Flüssigkeit heraus, von einem dem valeriansauren Aethyl ähnlichen Geruche, wahrscheinlich *monobromvaleriansaures Aethyl*. Bisher ist es aber nicht gelungen, dasselbe rein zu erhalten, denn bei der Destillation zersetzt es sich, wenn die Flüssigkeit eine Temperatur von 180° angenommen hat, wo erst die reine Verbindung überzugehen im Begriffe ist.

Herr Klincksieck hat die weitere Verfolgung dieser Untersuchung übernommen, und ist gegenwärtig mit der Darstellung der brombuttersauren Salze, sowie mit der Aufsuchung einer Methode, die Bromvaleriansäure rein zu erhalten, beschäftigt. Er wird demnächst über die Resultate seiner Untersuchungen, und wenn es gelingt, den bei der Bildung der Brombuttersäure secundär auftretenden Körper abzuscheiden, auch über diesen weitere Mittheilung machen.

VII. Analysen glaukonitischer und kalkiger Sandsteine der Kreideformation bei Ortenburg in Niederbayern;

von Dr. *H. Rofshirt.*

I. Glaukonitischer Sandstein von Buchleiten (Pläner, untere Lage). — Das Mineral war von grauer, ins Gelbe ziehender Farbe, von unebenem Bruch, und zeigte zahlreiche

schwarze Punkte, die vor dem Löthrohr nicht verschwanden und sich in der Hitze auch nicht veränderten. Bei der Behandlung mit Säuren brauste es stark, und es blieb ein nicht unbeträchtlicher Rückstand, der die schwarzen Körnchen neben Sand und anderen Silicaten enthielt. Bei der mikroscopischen Untersuchung dieses Rückstandes zeigte derselbe durchsichtige farblose, meist mit scharfen Kanten versehene Fragmente mit Bruchflächen, wie sie Quarzstückchen zeigen. Selten sah man pyramidale Endflächen mikroscopischer Quarzkryställchen. Zwischen diesen aber erschien eine Masse rundlicher undurchsichtiger, hie und da grün durchscheinender Körner. Zerdrückte man dieselben auf einer Glastafel, so wurde dieselbe von den Quarzfragmenten geritzt, die schwarzen Körner aber zerfielen zu einer grünlichen Masse. Diese Körner waren demnach höchst wahrscheinlich Glaukonit, der in den Gesteinen der Kreideformation bekanntlich sehr häufig ist.

II. Kalkiger Sandstein von Buchleiten (Pläner, obere Lage). — Das Mineral hatte eine grünliche Farbe mit ockergelben, von Eisenoxyd herrührenden Streifen. Von den Glaukonitkörnern der unteren Lage war hier nichts zu bemerken, hie und da zeigten sich Quarz- und Glimmerblättchen. Dasselbe war schwerer zerreiblich wie das vorhergehende, hatte unebene Bruchflächen und färbte sich beim Erhitzen etwas dunkler. Gegen Säuren verhielt es sich ähnlich wie das obige.

III. Kalkiger Sandstein von Marterberg (Pläner bei Passau). — Dieses Mineral war dunkelgrau, von blättrig-schieferigem Bruche und von einzelnen Quarz- und Glimmerblättchen durchsetzt. Glaukonitkörner waren auch hier nicht zu entdecken. Es brauste mit Säuren, jedoch weniger, wie die beiden obigen Gesteine. — Die Analysen wurden nach der Bunsen'schen Methode der Silicatanalyse ausgeführt.

	I.	II.	III.
Kieselerde	67,58	51,41	69,35
Eisenoxyd	2,34	2,51	5,06
Thonerde	4,04	1,96	4,66
Kalkerde	12,97	22,50	6,76
Bittererde	0,61	0,70	1,26
Kohlensäure	10,85	18,37	5,30
Schwefelsäure	„	„	2,62
Kali	„	„	1,36
Natron	„	„	0,50
Wasser	1,50	2,50	3,03
	99,89	99,95	99,90

I. Pläner von Buchleiten, untere Lage. II. Pläner von Buchleiten, obere Lage. III. Pläner von Marterberg. Obige Zahlen sind das Mittel je zweier gut stimmender Analysen.

Das Material zu diesen Analysen erhielt ich durch meinen Freund Dr. J. Egger in Passau, dem wir eine treffliche Monographie der Foraminiferen der dortigen Kreideformation verdanken.

Erlangen, 23. December 1860.

Gorup-Besanez.

Bemerkungen zu Kolbe's und Lautemann's Ansichten über die Natur des Glycols und Glyoxals; von *H. Debus.*

Das durch Einwirkung der Salpetersäure auf Alkohol entstehende Glyoxal habe ich in einer vor mehreren Jahren publicirten Abhandlung *) als den Aldehyd der Glyoxylsäure und Oxalsäure bezeichnet, und die Vermuthung ausgesprochen, dafs dasselbe zu dem von Wurtz entdeckten und als mehratomigen Alkohol bezeichneten Glycol in ähnlicher Beziehung stehe, wie der Aldehyd C_2H_4O zum Alkohol C_2H_6O. **)

*) Diese Annalen CII, 20 u. 30.

**) C = 12, H = 1, O = 16.

In einer in dem Augustheft dieser Annalen *) über die Constitution und Basicität der Salicylsäure mitgetheilten Abhandlung machen die Herrn Kolbe und Lautemann die folgende Bemerkung: „Die Versuche einiger Chemiker, auch für zweibasische Säuren Aldehyde und Alkohole nachzuweisen, z. B. das Aethylenoxydhydrat als Alkohol und das Glyoxal als Aldehyd der zweibasischen Oxalsäure zur Geltung zu bringen, sind unwissenschaftliche Spielereien, die hier keine Berücksichtigung verdienen."

Bringen wir vorstehenden Passus in eine anständige Form und lassen wir die Beilage der unwissenschaftlichen Spielereien unberücksichtigt, so heifst er: „Zweibasischen Säuren können weder Aldehyde noch Alkohole entsprechen.

Ehe das Urtheil der Herrn Kolbe und Lautemann den geringsten Anspruch auf Berücksichtigung machen kann, müfste man sich über die Begriffe der Worte „Aldehyd" und „Alkohol" verständigen; weiter müfste dann aus diesen Begriffen, oder einem allgemeinen Princip, oder aus einer Anschauung a priori, und nicht etwa aus einigen empirischen Beobachtungen, die Unmöglichkeit, dafs zweibasischen Säuren weder Aldehyde noch Alkohole entsprechen können, abgeleitet werden. Meines Wissens haben die Herren Kolbe und Lautemann einen Nachweis dieser Art nicht geliefert, und daher fehlt ihrem Verdicte der Boden.

Vielleicht sollen die folgenden Sätze die Ansichten der Herrn Kolbe und Lautemann unterstützen **): „Ganz abgesehen davon, dafs noch kein Aldehyd eines sogenannten Glycols dargestellt ist, läfst sich schon a priori bestimmen und aus Vergleichung der rationellen Formeln des Aethylalkohols $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2O, HO$ und des Aethylenoxydhydrats $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2$,

*) CXV, 161.

**) Diese Annalen CIX, 263.

2 HO entnehmen, dafs letzteres durch einen ähnlichen Oxydationsprocefs, wie jenes, unmöglich zu einem Aldehyd werden kann. Wenn im Aethylenoxydhydrat 1 At. Wasserstoff unter Wasserbildung durch 1 At. Sauerstoff ersetzt wird, d. h. wenn es demselben Oxydationsprocefs unterliegt, durch welchen Alkohol in Aldehyd übergeht, so kann augenscheinlich kein aldehydartiger Körper resultiren, sondern es entsteht zunächst eine Verbindung, welche die Zusammensetzung der Essigsäure hat: $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2 . 2HO + O_2 = (C_2H_3)C_2O_3 + 3HO$ und entweder wirklich Essigsäurehydrat ist, oder das isomere, mit Lipyloxydhydrat $(C_4H_5)C_2O_3$, 3 HO homologe Acetyltrioxydhydrat $(C_2H_3)C_2$, $O_3 . 3HO$. Erst in zweiter Linie bildet sich dann weiter durch Substitution eines Wasserstoffatoms im Acetylradical durch 1 At. Wasserstoffsuperoxyd, die Oxyessigsäure, welche Wurtz als Oxydationsproduct des Aethylenoxydhydrats wirklich erhalten hat."

Man nennt eine Erkenntnifs a priori, wenn sie entweder unabhängig von aller Erfahrung, oder von einer allgemeinen, obgleich der Erfahrung entnommenen Regel, hergeleitet ist. Wenn das Glycol durch einen ähnlichen Oxydationsprocefs, wie der Alkohol zu Aldehyd, verändert wird, dann folgt allerdings a priori, vorausgesetzt, dafs dieselbe Anzahl von Wasserstoffatomen austreten, dafs der so entstehende Körper die Zusammensetzung der Essigsäure haben mufs. Aber die Gleichheit der Zusammensetzung bedingt nicht die der Eigenschaften, und es folgt daher nicht a priori, dafs das mit der Essigsäure gleich zusammengesetzte Oxydationsproduct des Glycols wirklich Essigsäure, noch dafs es Acetyltrioxydhydrat ist. Auf Seite 266 derselben Abhandlung heifst es denn auch, dafs der Aldehyd der Glycolsäure isomer mit der Essigsäure ist, und man kann nicht einsehen, warum sich dieser Körper nicht aus dem Glycol bilden soll.

Der Umstand, dafs man bisher unter den Oxydationsproducten des Glycols keinen aldehydartigen Körper mit Sicherheit nachgewiesen hat, beweist nicht, dafs sich ein solcher unter keinen Umständen von dem Glycol erhalten läfst. Denn die wenigen Versuche, die man in dieser Richtung gemacht hat, konnten nur mit geringen Mengen Material und unter sehr beschränkten Bedingungen angestellt werden.*) Resultate, denen man Einflufs auf theoretische Betrachtungen einräumen will, müssen aber auch den Grad von Allgemeinheit besitzen, den man ihnen beilegt. Die Frage, ob sich von dem Glycol Glyoxal oder ein anderer aldehydartiger Körper erhalten läfst, mufs also durch weitere Untersuchungen beantwortet werden.

Das Glyoxal ist ein neutraler Körper, der sich zu salpetersaurem Silberoxyd, schwefligsauren Alkalien, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium**), sowie zu Ammoniak wie die Aldehyde der fetten Säuren verhält und durch Oxydation mit Leichtigkeit in Glyoxylsäure und Oxalsäure verwandelt wird.

Diese Eigenschaften bestimmten mich, dasselbe als den Aldehyd dieser Säuren zu betrachten. Und da das Glycol hinsichtlich seiner Abstammung und in Bezug auf verschiedene Derivate mit dem Glyoxal verwandt ist, so habe ich vermuthet, dafs letzteres in der Beziehung eines Aldehyds zum ersteren steht. Denn, dafs wenn zwei Dinge in a Fällen analoges Verhalten zeigen, man für den $(a+1)$ Fall als Anleitung zu weiteren Versuchen Analogie voraussetzen darf, ist nicht nur nach Francis Bacon der richtige Weg, sondern auch ein für die synthetischen Geschäfte der Vernunft auf dem Felde der Erfahrung nothwendiges Verfahren.

*) Diese Annalen CX, 316; CIII, 366.

**) Nach Untersuchungen über die Verwandlungen des Glyoxals und der Glyoxylsäure, mit denen ich noch beschäftigt bin.

Ausgegeben den 1. Mai 1861.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXVIII. Bandes drittes Heft.

Ueber die Producte der Einwirkung des Platinmohrs auf Mannit;

von *E. v. Gorup-Besanez.*

Schon Doebereiner hat gefunden, dafs bei der Einwirkung des Platinmohrs auf Mannit eine eigenthümliche nichtflüchtige Säure entstehe, und Backhaus*) hat in jüngster Zeit diese Beobachtung bestätigt; doch fehlte es bisher an einer näheren Untersuchung dieser Säure. Seitdem die Untersuchungen von Berthelot**) die Alkoholnatur des Mannits und seine grofse chemische Analogie mit dem Glycerin aufser Zweifel gesetzt haben, gewann das Studium dieser Säure erhöhtes Interesse; denn man durfte erwarten, dafs sich dieselbe entweder als Glycerinsäure, oder als eine Säure herausstellen würde, die in einer ähnlichen Beziehung zum Mannit stünde, wie die Glycerinsäure zum Glycerin; es konnte endlich dieselbe, und diefs war sogar nicht unwahrscheinlich, Zuckersäure sein, die zum Mannit bekanntlich in demselben Verhältnisse steht, wie die

*) Buchner's neues Repert. f. d. Pharm. IX, Heft 7.

**) Compt. rend. XLII, 1111.

Oxalsäure zum Aethylenalkohol, und in der That auch als Oxydationsproduct des Mannits durch Salpetersäure auftritt.

Diese Erwägungen veranlafsten mich bereits vor längerer Zeit, die Einwirkung des Platinmohrs auf Mannit einem besonderen Studium zu unterwerfen, und es hat mich dieser Gegenstand bis jetzt unausgesetzt beschäftigt. Das Hauptresultat meiner Untersuchung ist, dafs die Producte der Einwirkung des Platinmohrs auf Mannit *gährungsfähiger Zucker* und eine in der That eigenthümliche Säure sind, für welche ich den Namen *Mannitsäure* vorschlage. Als weitere Producte treten Kohlensäure und Ameisensäure, so wie eine andere Substanz, die möglicher Weise *Mannitan* oder ein damit isomerer Körper ist, auf.

Das Studium der Säure war mit eigenthümlichen Schwierigkeiten verknüpft, die in der Natur der Säure selbst begründet und daher keineswegs vollkommen zu überwinden waren. So viel aber auch die Ergebnisse ihres Studiums zu wünschen übrig lassen und so lückenhaft sie sind, so stellen sie doch die Eigenthümlichkeit der Säure aufser Zweifel und gestatten ihr Verhältnifs zum Mannit festzustellen.

Der zu meinen Versuchen dienende Mannit wurde in meinem Laboratorium aus der besten Sorte von *Manna cannellata* dargestellt und auf das Sorgfältigste durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Er wurde erst dann für rein angesehen, wenn er beim Verbrennen nicht den geringsten Aschenrückstand mehr hinterliefs, und weder in der Kälte noch in der Wärme aus alkalischen Kupferoxydlösungen die geringste Spur Kupferoxydul ausschied. Ich thue dieses letzteren Umstandes vorzugsweise defshalb Erwähnung, weil Backhaus darauf aufmerksam macht, dafs die Manna Zucker enthält, der in die Mutterlauge von der Darstellung des Mannits übergeht und dem letzteren selbst

ziemlich hartnäckig anhängt. Ich kann diese Beobachtung bestätigen.

Mannitsäure.

Wenn man nach der Liebig'schen Methode bereiteten Platinmohr mit einer concentrirten wässerigen Mannitlösung tropfenweise befeuchtet, so findet eine heftige Reaction statt; die Masse erhitzt sich stark, es erheben sich weifse Nebel, es entwickeln sich Gasbläschen und es tritt ein caramelähnlicher Geruch auf. Stülpt man über die Schale, in welcher der Versuch vorgenommen wurde, eine tubulirte Glocke, in deren Tubulus man einen befeuchteten Lackmuspapierstreifen geklemmt hat, so beschlagen sich die Wände der Glocke sehr bald mit Tropfen und der Lackmuspapierstreifen wird geröthet. Auch die Tropfen reagiren deutlich sauer, und nimmt man die Glocke weg, so beobachtet man darin einen deutlichen Ameisensäuregeruch.

Ganz ähnlich sind die Erscheinungen, welche man beobachtet, wenn man 1 Gewichtstheil Mannit und 2 Gewichtstheile Platinmohr trocken in einer Porcellanschale verreibt, das Gemenge dann gleichmäfsig mit Wasser befeuchtet und bei einer 30 bis 40° nicht übersteigenden Temperatur unter beständiger Erneuerung des verdunstenden Wassers sich selbst überläfst. Es entwickeln sich flüchtige Säuren in geringer Menge, aufserdem zeigt sich schwache Gasentwickelung, die, wie aus den Versuchen von Backhaus hervorgeht, von der Bildung von Kohlensäure herrührt, und die Masse nimmt sehr bald stark saure Reaction und einen rein sauren Geschmack an, wobei sie immer mehr und mehr schmierig und breiartig wird, und endlich an den Rändern keinen Mannit mehr auskrystallisiren läfst. Setzt man den Versuch unter Einhaltung obiger Temperaturgränzen so lange fort, bis in der Masse kein unzersetzter Mannit mehr enthalten ist, wozu bei Anwendung

von 20 bis 30 Grm. Mannit etwa drei Wochen erforderlich sind, so erhält man nach der Erschöpfung derselben mit Wasser eine farblose oder höchstens schwach gelblich gefärbte Lösung von rein saurem Geschmack und stark saurer Reaction. Stieg aber während des Versuchs die Temperatur über 40°, so erhält man mehr oder minder stark gefärbte Flüssigkeiten, in welchen die Säure bereits weiter verändert enthalten ist. Sorgt man nicht für rechtzeitige Erneuerung des verdunstenden Wassers, so kann es auch wohl geschehen, dafs die trocken gewordene Masse mit einem Male verglimmt.

Um die Säure vom Zucker zu trennen, kann man verschiedene Wege einschlagen; wenn es sich darum handelt, die freie Säure zu gewinnen, ist es am Besten, die Lösung mit Bleiessig auszufällen, den starken flockigen weifsen Niederschlag auf einem Filter zu sammeln, vollständig auszuwaschen und in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff zu zersetzen. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wird anfänglich im Wasserbade, dann aber, sobald sie sich zu färben beginnt, unter der Luftpumpe über Schwefelsäure weiter eingedampft. Man erhält auf diese Weise einen schwach gelb gefärbten, stark sauren Syrup, der unter keinen Umständen zur Krystallisation gebracht werden kann, aber allmälig zu einer gummiähnlichen hygroscopischen Masse eintrocknet.

Die wässerige Lösung der so dargestellten Mannitsäure schmeckt in concentrirtem Zustande stark und rein sauer, ähnlich wie Aepfelsäure, zersetzt die kohlensauren Salze unter Aufbrausen, löst schon bei gewöhnlicher Temperatur Zink und Eisen unter lebhafter Wasserstoffentwickelung, verhindert die Fällung des Eisens theilweise, und wird weder durch Bittererde-, Kalk- und Thonerdesalze, noch durch Zink-, Kadmium-, Kupfer-, Silber- und Quecksilbersalze gefällt. Neutrales essigsaures Bleioxyd bewirkt unvollständige Fällung,

durch Bleiessig aber wird alle vorhandene Säure niedergeschlagen. Kalk- und Barytwasser genau bis zur Neutralisation zugesetzt lassen die Flüssigkeit klar, im Ueberschufs aber zugesetzt bewirkt Barytwasser einen Niederschlag. Kupferoxydsalze mit Ammoniak versetzt erzeugen einen grünen, Quecksilberoxydulsalze und Ammoniak einen weifsen, allmälig sich grau färbenden Niederschlag. Erwärmt man eine mit salpetersaurem Silberoxyd versetzte Mannitsäurelösung, so wird alsbald Silber als schwarzes Pulver ausgeschieden; aus alkalischen Kupferoxydlösungen endlich scheidet die Mannitsäure schon bei gelindem Erwärmen Kupferoxydul aus. Schütteln concentrirter Lösungen der Säure mit saurem schwefligsaurem Natron bewirkt keinerlei Abscheidung von Krystallen.

Die Mannitsäure löst sich in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen, nur sehr wenig aber in Aether. Beim Erwärmen im Luftbade beginnt sie sich schon bei 80° C. zu zersetzen, indem sie bräunlich, dann braun, endlich fast schwarz wird und fortwährend Gasbläschen entwickelt; sie kann daher nicht unter Anwendung von Wärme getrocknet werden. Auch beim Verdunsten ihrer Lösungen im Wasserbade findet bei einer gewissen Concentration Bräunung, herrührend von partieller Zersetzung, statt. Auf Platinblech erhitzt bläht sie sich sofort auf, fängt Feuer, brennt mit leuchtender Flamme mit dem Geruch von gebranntem Zucker und hinterläfst eine glänzende leichte Kohle, die ohne Aschenrückstand verbrennt.

Nach diesem Verhalten zeigt die Mannitsäure viele Aehnlichkeit mit der Glycerinsäure, Zuckersäure und Glucinsäure; sie unterscheidet sich von diesen Säuren aber nicht allein durch ihr Verhalten gegen Fällungsmittel, sondern noch viel mehr durch die Eigenschaften und die Zusammensetzung ihrer Salze. Während Glycerinsäure und Zuckersäure wenig-

stens zum Theil krystallisirbare Salze geben, konnte ich von der Mannitsäure kein einziges Salz krystallisirt erhalten. Dieselben sind entweder vollkommen amorph, oder körnig-krystallinisch, und erscheinen in letzterem Falle unter dem Mikroscop als stark lichtbrechende Körnchen und sphärische Molecule.

Es leuchtet ein, dafs diese Verhältnisse das Studium der Säure weder erleichterten, noch besonders anziehend machten, wozu noch kommt, dafs die Ausbeute eine ziemlich spärliche ist. Von einer Analyse der freien Säure konnte bei ihrer aufserordentlich leichten Zersetzbarkeit ein entscheidendes Resultat um so weniger erwartet werden, als ihre Natur jedwede Garantie der Reinheit ausschlofs. Ich war daher auf die Untersuchung der mannitsauren Salze angewiesen. Allein auch diese zeigen eine Menge Eigenthümlichkeiten, sind sehr leicht zersetzbar und können, wie es scheint, überhaupt nur zum Theil von constanter Zusammensetzung erhalten werden. Es läfst sich auch hier die Analogie mit der Zuckersäure, bei der, wie jüngst Liebig*) gezeigt hat, ähnliche Anomalien stattfinden, nicht verkennen. Wenn man überdiefs bedenkt, wie schwierig es in jenen Fällen, wo Säuren keine krystallisirbaren Salze liefern, ist, reine Salze darzustellen, und eine Controle für ihre Reinheit dann immer nur die Uebereinstimmung der analytischen Resultate mit Material von verschiedenen Bereitungen abgiebt, so wird man die Schwierigkeit einsehen, unter solchen Umständen eine Formel positiv festzustellen. Doch lassen die unten mitgetheilten Analysen der von constanter Zusammensetzung zu erhaltenden mannitsauren Salze, die, wie ich hier ein für allemal bemerke, sich sämmtlich (wo von einem Salze mehrere Bestimmungen gemacht wurden) auf Material

*) Diese Annalen CXIII, 1.

von verschiedener Bereitung beziehen, kaum bezweifeln, dafs die Mannitsäure zum Mannit in derselben Beziehung stehe, wie die Glycolsäure zum Aethylglycol, dafs sie das Zwischenglied zwischen Mannit und Zuckersäure darstelle, so wie die Glycolsäure das Zwischenglied ist zwischen Aethylglycol und Oxalsäure. Demgemäfs wäre die Formel der Mannitsäure :

$$C_{12}H_{12}O_{14}$$

und ihre Salze wären zusammengesetzt nach der allgemeinen Formel $C_{12}H_{10}M_2O_{14}$.

Unter der Voraussetzung der Richtigkeit dieser Formel wäre die Bildung der Mannitsäure der der Glycerin- und Glycolsäure analog :

$C_6H_8O_6$	+	4 O	=	$C_6H_6O_8$	+	2 HO
Glycerin				Glycerinsäure		
$C_4H_6O_4$	+	4 O	=	$C_4H_4O_6$	+	2 HO
Aethylglycol				Glycolsäure		
$C_{12}H_{14}O_{12}$	+	4 O	=	$C_{12}H_{12}O_{14}$	+	2 HO
Mannit				Mannitsäure		

und es ist bemerkenswerth, dafs ebensowohl Glycerinsäure, als auch Glycolsäure aus den betreffenden Alkoholen durch die Einwirkung von Platinmohr erzeugt werden, sich somit die Analogie auch auf die Bildungsweisen erstreckt.

Anhaltspunkte für die oben angegebene Formel der Mannitsäure liefern die untenstehenden Analysen einiger mannitsaurer Salze.

Mannitsaure Salze. — Die mannitsauren Salze sind, so weit ich sie untersuchte, sämmtlich in Wasser mehr oder weniger leicht löslich; schwierig löslich sind nur das Blei- und Silbersalz. Der Weg der Fällung zur Darstellung neutraler mannitsaurer Salze ist demgemäfs ausgeschlossen; die Niederschläge, welche man durch Bleizucker und Bleiessig, so wie auch durch salpetersaures Blei erhält, sind mehr oder weniger basische Salze. Nur das Silbersalz konnte ich durch Fällung einer concentrirten Lösung von mannitsaurem Kalk

mit einer syrupdicken Lösung von salpetersaurem Silber neutral erhalten. In Alkohol sind die mannitsauren Salze unlöslich oder schwerlöslich, sie werden daher aus ihren wässerigen Lösungen durch Alkohol gefällt; dabei beobachtet man aber, dafs die gefällten Salze, einmal getrocknet, sich nicht mehr vollständig wieder in Wasser lösen und dann in kochendem Wasser zu harzigen Massen zusammenbacken, wobei sie theilweise eine Zersetzung erleiden.

Mannitsaurer Kalk. — Dieses Salz wurde in folgender Weise dargestellt: Freie Mannitsäure wurde so lange mit fein geschlämmtem reinem kohlensaurem Kalk unter gelinder Erwärmung der Flüssigkeit versetzt, als noch Aufbrausen erfolgte und bis die Flüssigkeit neutral geworden war. Das Filtrat mit dem doppelten Volumen Weingeist von 0,82 nach dem Erkalten vermischt, liefs einen flockigen gelblich-weifsen Niederschlag fallen, der auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol vollständig ausgewaschen, nochmals in Wasser gelöst und wiederholt mit Alkohol gefällt wurde. Wurde der Niederschlag mit dem Weingeist zum Kochen erhitzt, so wurde er körnig und erschien dann unter dem Mikroscop in Gestalt glänzender sphärischer Molecule, aber ohne alle deutliche Krystallform. Getrocknet stellt der mannitsaure Kalk, wenn vollkommen rein, ein weifses erdiges Pulver dar, welches dann in Wasser nur mehr zum Theil löslich ist, ein Theil verwandelt sich beim Kochen mit Wasser in eine bräunliche harzige Masse, die nach dem Erkalten spröde ist; ob dabei eine chemische Zersetzung stattfindet, konnte ich bisher wegen Mangel an Material nicht ermitteln. Der mannitsaure Kalk verliert beim Trocknen bei 100° Wasser, welches aber nur hygroscopisches zu sein scheint, wenigstens läfst sich der Wassergehalt auf kein einfaches Aequivalentverhältnifs zurückführen.

Sämmtliche aufgeführte Analysen wurden mit Material von verschiedener Bereitung, nicht allein des Salzes, *sondern auch der Säure* ausgeführt, worauf ich einen besonderen Werth legen zu müssen glaube.

I. 0,4074 Grm. mannitsaurer Kalk mit chromsaurem Blei und chromsaurem Kali verbrannt gaben 0,4574 Kohlensäure und 0,154 Wasser.

II. 0,1039 Grm. derselben Substanz gaben 0,0434 kohlensauren Kalk.

III. 0,3715 Grm. mannitsaurer Kalk mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt gaben 0,4074 Kohlensäure und 0,1416 Wasser.

IV. 0,2350 Grm. derselben Substanz gaben 0,097 kohlensauren Kalk.

V. 0,3038 Grm. mannitsaurer Kalk mit chromsaurem Blei und chromsaurem Kali verbrannt gaben 0,3412 Kohlensäure und 0,1236 Wasser.

VI. 0,3953 Grm. derselben Substanz gaben 0,1670 kohlensauren Kalk.

VII. 0,4584 Grm. mannitsaurer Kalk gaben mit chromsaurem Blei und chromsaurem Kali verbrannt 0,5067 Kohlensäure und 0,1910 Wasser.

VIII. 0,3490 Grm. derselben Substanz gaben 0,1446 kohlensauren Kalk.

IX. 0,3526 Grm. mannitsaurer Kalk gaben 0,1470 kohlensauren Kalk.

X. 0,3150 Grm. einer anderen Bereitung gaben 0,1320 kohlensauren Kalk.

	Aeq.	berechnet		gefunden					
				I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	12	72	30,76	30,62	29,91	30,63	30,15	—	—
Wasserstoff	10	10	4,28	4,20	4,23	4,52	4,62	—	—
Calcium	2	40	17,09	16,70	16,51	16,90	16,57	16,67	16,76
Sauerstoff	14	112	47,87	48,48	49,35	47,95	48,66	—	—
1 Aeq. mannits. Kalk		234	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.		

Mannitsaures Blei. — Es ist mir nur auf Einem Wege gelungen ein neutrales Bleisalz zu erhalten, und zwar durch

Kochen von Mannitsäure mit Bleioxyd und Filtriren der kochendheifsen Flüssigkeit. Schon während des Filtrirens läuft die Flüssigkeit milchig ab und alsbald scheidet sich aus dem Filtrate das Bleisalz als körnig-krystallinischer Niederschlag ab; die Ausbeute ist aber immer eine verhältnifsmäfsig sehr geringe, weil ein grofser Theil des Salzes als harzige Masse ungelöst bleibt, und, wie einerseits seine braune Farbe und anderseits die Analyse desselben zeigt, dabei eine weitere Veränderung zu erleiden scheint. Es gelingt überhaupt nicht, das einmal ausgeschiedene Bleisalz wieder in Wasser zu lösen; denn es verwandelt sich sofort, wie das Wasser ins Kochen kommt, in ein in der Wärme weiches, nach dem Erkalten sprödes Harz. Durch Fällen einer Lösung von mannitsaurem Kalk mit Bleizucker oder auch wohl salpetersaurem Bleioxyd erhält man meist basische Salze von verschiedenem Bleigehalt. Ich habe auf diese Weise Bleisalze erhalten, die 67,8, 54,82 und 57,6 pC. Bleioxyd gaben, während das neutrale mannitsaure Bleioxyd 55,6 pC. Bleioxyd verlangt; kein einziges dieser Salze aber kann, wie es scheint, unter gleichen Bedingungen von constanter Zusammensetzung erhalten werden.

Auch die unten angeführten Analysen des neutralen Bleisalzes beziehen sich auf Material von verschiedener Bereitung.

I. 0,1509 Grm. mannitsaures Blei gaben mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt 0,1002 Kohlensäure und 0,033 Wasser; im Porcellanschiffchen blieben als Rückstand 0,0821 Grm. Bleioxyd + Blei, davon waren 0,0741 Bleioxyd; diefs entspricht der Gesammtmenge von 0,07679 Blei.

II. 0,6558 Grm. mannitsaures Blei gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,4172 Kohlensäure und 0,1378 Wasser.

III. 0,2954 Grm. derselben Substanz gaben 0,1580 Grm. Bleioxyd + Blei und 0,0836 Pb; diefs entspricht 0,15267 Blei.

IV. 0,8036 Grm. mannitsaures Blei gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,5155 Kohlensäure und 0,1692 Wasser.

V. 0,2116 Grm. derselben Substanz gaben 0,116 Bleioxyd + Blei und 0,0158 Blei; dieſs entspricht 0,10883 Blei.

VI. 0,6995 Grm. mannitsaures Blei gaben 0,5236 schwefelsaures Bleioxyd = 0,3580 Blei.

VII. 0,1786 Grm. mannitsaures Blei gaben 0,099 Bleioxyd + Blei und 0,0154 Pb; dieſs entspricht 0,09301 Blei.

Diese Zahlen führen zu nachstehenden procentischen Werthen :

	Aeq.	berechnet		gefunden				
				I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	12	72	17,93	18,07	17,35	17,49	—	—
Wasserstoff	10	10	2,49	2,43	2,33	2,34	—	—
Blei	2	207,4	51,66	50,89	51,68	51,43	51,18	52,07
Sauerstoff	14	112	27,92	28,61	28,64	28,74	—	—
1 Aeq. mannits. Blei		401,4	100,00	100,00	100,00	100,00.		

Mannitsaures Silber. — Wenn man eine concentrirte Lösung von mannitsaurem Kalk oder mannitsaurem Kali mit einer syrupdicken Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so bildet sich sofort ein reichlicher käsiger Niederschlag, durch welchen die ganze Flüssigkeit breiartig wird. Derselbe ist anfangs beinahe weifs, wird aber schon in der Kälte und bei Abschlufs des Lichtes dunkeler, setzt sich dabei stark zusammen, erleidet aber dann keine weitere Veränderung. Wird die Flüssigkeit mit dem Niederschlage gekocht, so zersetzt sich derselbe vollständig unter Abscheidung von pulverförmigem schwarzem Silber. Filtrirt man den durch salpetersaures Silber erzeugten Niederschlag rasch ab und wascht ihn sofort mit kaltem Wasser aus, so gelingt es, eine tiefer greifende Zersetzung desselben zu verhindern und stellt derselbe dann getrocknet ein hell olivengrünes bis grünlichgelbes Pulver dar, welches, wie die unten folgenden Analysen zeigen, neutrales mannitsaures Silber ist.

I. 0,5228 Grm. mannitsaures Silber gaben mit Kupferoxyd und Sauerstoff im Schiffchen verbrannt 0,336 Kohlensäure, 0,1028 Wasser und 0,2758 Silber.

II. 0,105 Grm. mannitsaures Silber einer anderen Bereitung gaben 0,0546 Silber.

III. 0,3686 Grm. mannitsaures Silber einer anderen Bereitung gaben 0,1950 Silber.

IV. 0,1580 Grm. mannitsaures Silber einer anderen Bereitung gaben 0,081 Silber.

Hieraus ergiebt sich die folgende Zusammenstellung :

	Aeq.	berechnet		gefunden			
				I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	12	72	17,56	17,52	—	—	—
Wasserstoff	10	10	2,43	2,19	—	—	—
Silber	2	216	52,68	52,75	52,00	52,90	52,94
Sauerstoff	14	112	27,33	27,54	—	—	—
1 Aeq. mannits. Silber		410	100,00	100,00.			

Mannitsaures Kupfer. — Die Darstellung eines neutralen Kupfersalzes ist sehr schwierig, und es ist mir bisher nicht gelungen, einen Weg ausfindig zu machen, auf welchem man sicher zum Ziele kommt. Wenn man Lösungen von mannitsaurem Kalk und neutralem essigsaurem Kupferoxyd vermischt und hierauf das mehrfache Volumen Alkohol zusetzt, erhält man blaugrüne Niederschläge, welche mehr Kupferoxyd enthalten, als dem neutralen Salze entspricht; kocht man die freie Säure mit frisch gefälltem Kupferoxydhydrat, so findet eine partielle Reduction des letzteren statt und es wird nur sehr wenig Kupferoxyd gelöst. Ich habe noch am Besten gefunden, freie Mannitsäure mit kohlensaurem Kupferoxyd zu erwärmen. Es entweicht Kohlensäure und man erhält eine saftgrüne bis schön smaragdgrüne Lösung, die unter Umständen und Bedingungen, die ich bisher noch nicht zu ermitteln vermochte, das neutrale Salz enthält. Zuweilen trübt sie sich beim Erkalten und scheidet ein hellblaues, unter dem Mikroscop krystallinisch erscheinendes Salz ab, welches ebenfalls mehr Kupferoxyd enthält, als neutrales Salz, während ein grünes Salz gelöst bleibt. Auch scheint

es von Einfluſs zu sein, ob man das blaue oder das grüne kohlensaure Kupferoxyd benutzt. Bei der Anwendung des ersteren sah ich gleichfalls eine partielle Reduction des Oxyds eintreten, während bei der Anwendung des grünen eine solche niemals einzutreten scheint. Die smaragdgrünen Lösungen des mannitsauren Kupfers im luftleeren Raume über Schwefelsäure eingetrocknet hinterlassen einen glänzenden grünen Rückstand, der sich abblättert und dem citronensauren Eisenoxyd ähnliche Platten darstellt, die man für Krystalle halten könnte. Es läſst sich leicht zu einem grünen Pulver zerreiben, welches ohne Zersetzung bei 100° getrocknet werden kann.

I. 0,3876 Grm. mannitsaures Kupfer gaben 0,3878 Kohlensäure und 0,143 Wasser.

II. 0,5106 Grm. derselben Substanz gaben 0,1569 Kupferoxyd = 0,1253 Kupfer.

III. 0,2326 Grm. mannitsaures Kupfer einer anderen Bereitung gaben 0,0726 Kupferoxyd = 0,05797 Kupfer.

Diefs entspricht :

	Aeq.	berechnet		gefunden	
Kohlenstoff	12	72	27,97	27,29	—
Wasserstoff	10	10	3,88	4,09	—
Kupfer	2	63,4	24,63	24,54	24,92
Sauerstoff	14	112	43,52	44,08	—
1 Aeq. mannits. Kupfer		257,4	100,00	100,00.	

Ich habe aufserdem versucht das *Kali*-, *Baryt*- und *Cadmiumsalz* darzustellen, diese Versuche führten zu keinem zufriedenstellenden Resultate; eben so wenig ist es mir gelungen saure Salze zu gewinnen, wobei ich mich desjenigen Verfahrens bediente, welches von Heintz und Anderen zur Darstellung saurer zuckersaurer Salze mit Erfolg benutzt wurde. Wurde von einer beliebigen Menge freier Mannitsäure die eine Hälfte genau mit *Kali* neutralisirt und hierauf die andere Hälfte hinzugegossen, so war auch nach mehreren

Wochen keinerlei Abscheidung von Krystallen bemerkbar, dagegen war die Lösung dunkelbraun geworden und es hatte die Säure eine Veränderung erfahren. Eben so wenig gelang die Darstellung eines sauren Kalksalzes. Wenn man zu einer Auflösung von neutralem mannitsaurem Kalk so viel Mannitsäure setzt, als sie bereits enthält, bleibt die Flüssigkeit klar und scheidet auch stark concentrirt keine Krystalle aus; zur Trockne abgedampft hinterläfst sie einen amorphen gummiartigen Rückstand, ganz ähnlich demjenigen, den Auflösungen von neutralem mannitsaurem Kalk beim Verdunsten hinterlassen.

Auch die Darstellung eines neutralen Kalisalzes gelingt nicht auf die Weise, wie die Darstellung des neutralen zuckersauren Kali's. Wenn man Mannitsäure genau mit caustischem Kali neutralisirt, so nimmt die Flüssigkeit alsbald eine dunklere Farbe an; wird sie im Wasserbade abgedampft, so wird sie dunkelbraun und die Säure hat eine Zersetzung erlitten. Wenn man dagegen die neutralisirte Flüssigkeit sofort, ohne sie abzudampfen, mit dem mehrfachen Volumen Alkohol von 90 pC. versetzt, so trübt sie sich und scheidet allmälig eine bräunliche schwere halbflüssige Masse aus, welche wahrscheinlich das *neutrale mannitsaure Kali* ist.

Sehr eigenthümlich ist ferner das Verhalten der Mannitsäure gegen *Baryt*. Es ist mir nicht gelungen, ein Barytsalz von constanter und auf die Formel der Mannitsäure zu beziehender Zusammensetzung zu erhalten. Ich habe übrigens in allen Versuchen constant *weniger* Baryt erhalten, wie die Formel des neutralen mannitsauren Baryts verlangt. Es ist bemerkenswerth, dafs sich die Zuckersäure nach Liebig's Versuchen ähnlich verhält, nur dafs hier *mehr* Baryt erhalten wurde, als der Formel entsprach. Wenn man Mannitsäure genau mit Barytwasser neutralisirt und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade abdampft, so nimmt sie bald wieder saure

Reaction an; neutralisirt man neuerdings und dampft weiter ab, so wird die Flüssigkeit abermals sauer. Die Säure erleidet demnach dabei eine Zersetzung.

Endlich waren meine bisherigen Versuche, ein neutrales Kadmiumsalz zu erhalten, erfolglos. — Es ergiebt sich aus dem Mitgetheilten von selbst, dafs die Untersuchung der Mannitsäure keineswegs als eine abgeschlossene zu betrachten ist; vor der Hand aber gestattete mir Mangel an Material nicht, dieselbe weiter zu verfolgen. So wie ich mir neues Material in genügender Menge beschafft haben werde, werde ich dieselbe wieder aufnehmen. Von besonderem Interesse scheint mir die im weiteren Verlaufe der Untersuchung zu erörternde Frage, ob die Mannitsäure direct in Zuckersäure übergeführt werden kann, zu welcher sie, wenn die oben angenommene Formel richtig ist, in derselben Beziehung steht, wie die Glycolsäure zur Oxalsäure.

$C_{12}H_{14}O_{12}$	$C_{12}H_{12}O_{14}$	$C_{12}H_{10}O_{16}$
Mannit	Mannitsäure	Zuckersäure
$C_4H_6O_6$	$C_4H_4O_6$	$C_4H_2O_8$
Aethylglycol	Glycolsäure	Oxalsäure.

Da Mannit, wie bereits mehrfach nachgewiesen wurde und wie ich nach meinen eigenen Erfahrungen bestätigen kann, durch Salpetersäure in Zuckersäure verwandelt wird, so ist es zum Mindesten wahrscheinlich, dafs die Mannitsäure ein Uebergangsproduct, und es sprechen auch mehrere andere von mir gemachte Beobachtungen dafür, namentlich der Umstand, dafs man bei der Analyse der mannitsauren Salze, wenn zur Bereitung derselben eine Mannitsäure verwendet wurde, die durch zu lange Einwirkung von Platinmohr auf Mannit, oder bei einer 50° C. übersteigenden Temperatur erhalten wurde, zu Zahlen gelangt, die sich jenen der entsprechenden zuckersauren Salze mehr oder weniger nähern.

Wenn die Mannitsäure wirklich sich zur Zuckersäure so verhält, wie oben vorausgesetzt wurde, so durfte man erwarten, dafs sie auch durch Behandlung von Mannit mit Salpetersäure sich werde darstellen lassen. Ich habe mehrfache Versuche in dieser Richtung angestellt und grofse Mengen von Mannit verarbeitet, ohne dafs es mir gelungen wäre, reine Mannitsäure auf diesem Wege zu gewinnen. Ich schlug dabei das von Socoloff *) bei der Darstellung der Glycerinsäure befolgte Verfahren, so wie auch die Methode von Debus **) ein. Meist erhielt ich Salze, deren Zusammensetzung sich jener der zuckersauren näherte, jedoch waren das Verhalten derselben, so wie auch die Erscheinungen bei ihrer Bereitung so vollkommen analog den bei der Mannitsäure beobachteten, dafs ich der Ueberzeugung bin, der Grund der Zusammensetzungsdifferenzen liege in einer bei der Behandlung mit Salpetersäure schwer zu vermeidenden partiellen höheren Oxydation der gebildeten Mannitsäure. Die Erscheinungen bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Mannit waren ähnlich, wie die von Socoloff beim Glycerin beobachteten. Der Mannit löst sich in der Salpetersäure ohne Gasentwickelung oder Färbung auf. Erwärmt man aber die Flüssigkeit im Sandbade gelinde, so beginnt die Reaction, indem sich rothgelbe Dämpfe zu zeigen beginnen; entfernt man sofort die Flüssigkeit aus dem Sandbade, so steigert sich die Reaction dem ungeachtet so sehr, dafs grofse Mengen rothbrauner Dämpfe sich entwickeln, die Flüssigkeit durch fortwährendes Entweichen von Gasen in wallende Bewegung geräth und sie sich dabei stark erwärmt. Schon nach ungefähr einer halben Stunde scheint sie beendigt. Zu dieser Periode enthält die Flüssigkeit keinen unzersetzten

*) Diese Annalen CVI, 95.

**) Daselbst CVI, 79.

Mannit mehr, *sie enthält aber auch noch keine Zuckersäure;* um Zuckersäure aus Mannit zu erhalten, mufs man das Kochen mit Salpetersäure längere Zeit fortsetzen; sie enthält aber zu dieser Periode einen Körper, der in seinen Eigenschaften der Mannitsäure vollkommen analog Salze von denselben Characteren liefert.

Die Basicität der Mannitsäure genau festzustellen mufs ebenfalls zukünftigen Untersuchungen vorbehalten bleiben. Wäre sie, wie meine Formel annimmt, zweibasisch, so müfste sie typisch $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{10}O_{10}\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ geschrieben werden.

Kekulé*), der vor Kurzem an eine Mittheilung über die Einwirkung des Broms auf Bernsteinsäure einige allgemeine Betrachtungen geknüpft hat, deutet die Mannitsäure als die intermediäre Säure eines sechsatomigen Alkohols an, und zwar durch nachstehende allgemeine Formeln:

$\left.\begin{matrix}C_nH_{2n-4}\\H_6\end{matrix}\right\}O_6$	$\left.\begin{matrix}C_nH_{2n-6}O\\H_6\end{matrix}\right\}O_6$	$\left.\begin{matrix}C_nH_{2n-8}O_2\\H_6\end{matrix}\right\}O_6$
6atomiger Alkohol	intermediäre Säure	
$\left.\begin{matrix}C_6H_8\\H_6\end{matrix}\right\}O_6$	$\left.\begin{matrix}C_6H_6O\\H_6\end{matrix}\right\}O_6$	$\left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\H_6\end{matrix}\right\}O_6$
Mannit	Mannitsäure	Zuckersäure.

Nach seiner Annahme wären alle Säuren mit 1 O im Radical einbasisch, es müfste demnach auch die Mannitsäure einbasisch sein.

Zucker (Mannitose).

Das Filtrat von dem durch Bleiessig erzeugten, die Mannitsäure enthaltenden Niederschlage von überschüssigem Blei durch Schwefelwasserstoff befreit, hinterläfst auf dem Wasserbade eingedampft einen bräunlichen syrupartigen Rückstand, der so lange er noch Essigsäure enthält sauer, wenn

*) Ann. chim. phys. [3] LX, 119 (diese Annalen CXVII, 120).

aber dieselbe entfernt ist schwach süfs schmeckt und direct gährungsfähigen Zucker enthält.

Die wässerige Lösung dieses Rückstandes reducirt aus der Fehling'schen Flüssigkeit und aus alkalischen Kupferoxydlösungen überhaupt schon in der Kälte reichlich Kupferoxydul, schwärzt bei Gegenwart von kohlensaurem Natron basisch-salpetersaures Wismuthoxyd, scheidet beim Erwärmen aus Silberoxydlösungen pulverförmiges schwarzes Silber aus, wird mit caustischem Kali versetzt und erwärmt braunroth, und entwickelt, wenn man dann Salpetersäure zusetzt, den deutlichsten Geruch nach gebranntem Zucker, — färbt sich endlich auf Zusatz von etwas gereinigter Galle durch concentrirte Schwefelsäure prachtvoll purpurroth. Versetzt man eine verdünnte Lösung mit wohl ausgewaschener Bierhefe, so geräth dieselbe bei mittlerer Temperatur sofort in lebhafte Gährung; das entwickelte Gas ist Kohlensäure und die vergohrene Flüssigkeit liefert ein alkoholhaltiges Destillat, in welchem der Alkohol auf das Bestimmteste constatirt wurde. Es ist schwierig, aus dem syrupartigen Rückstande, der nach der oben angegebenen Weise erhalten wird, die Essigsäure vollständig zu entfernen und dieselbe scheint auch auf die Bräunung des Rückstandes, welche in dem Mafse, als die Flüssigkeit concentrirter wird, zunimmt, von Einflufs zu sein.

Ich habe daher, um den Zucker rein zu erhalten, aus der Flüssigkeit, welche durch Extraction des Brei's von Platinmohr und oxydirtem Mannit erhalten war, die Mannitsäure als Kalksalz abgeschieden, indem ich dieselbe mit kohlensaurem Kalk so lange versetzte, bis sie neutrale Reaction angenommen hatte, hierauf filtrirte und aus dem Filtrat den mannitsauren Kalk durch Weingeist fällte. Es erchien nöthig, das etwas concentrirte Filtrat nochmals mit Alkohol zu versetzen, da dadurch meist noch ein geringer Niederschlag

hervorgerufen wurde. Das Filtrat im Wasserbade eingedampft hinterliefs einen gelb gefärbten Syrup, der sich im Allgemeinen wie der oben besprochene verhielt und alle Reactionen der Glucose gab. Weder dieser Rückstand jedoch, noch der obige, nachdem er durch Knochenkohle entfärbt war, was sehr leicht von statten ging, konnte in irgend einer Weise zur Krystallisation gebracht werden, auch nachdem er mehrere Wochen unter den für die Krystallisation günstigen Bedingungen sich selbst überlassen wurde.

Da der Zucker sich aber in allen übrigen Beziehungen dem Traubenzucker vollkommen ähnlich verhielt, so konnte aus dem Mangel an Krystallisationsfähigkeit um so weniger ein Argument gegen seine Identität mit Glucose oder einer isomeren Zuckerart geschöpft werden, als ja die Erfahrung gelehrt hat, dafs bei der Spaltung zahlreicher Glucoside ein nicht krystallisirbarer Zucker von der Zusammensetzung der Glucose erhalten wird. Weiterer Aufschlufs konnte von dem Verhalten des fraglichen Zuckers gegen den polarisirten Lichtstrahl erwartet werden. Das Resultat mehrerer nach dieser Richtung mit entfärbten Lösungen des Zuckers angestellter Versuche war, *dafs auch concentrirte Lösungen desselben nicht das geringste Ablenkungsvermögen für den polarisirten Lichtstrahl zeigten.*

Dagegen gelang es ohne Schwierigkeit, die bekannte Verbindung des Zuckers mit Kali darzustellen. Eine weingeistige Lösung des Zuckers mit einer weingeistigen Kalilösung versetzt, gab sogleich einen halbflüssigen gelblichen Niederschlag, der mit absolutem Alkohol vollkommen gewaschen und unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet wurde.

1,1626 Grm. der getrockneten Verbindung gaben 0,281 Grm. Salpeter.

In Procenten:

	gefunden	berechnet nach der Formel $2(C_{12}H_{12}O_{12}), KO$
Kali	11,27	11,9.

Eine krystallisirte Verbindung des Zuckers mit Kochsalz zu erzeugen gelang nicht.

Ich habe endlich den durch wiederholtes Auflösen in Weingeist und Entfärben mit Knochenkohle gereinigten, zuerst über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume, dann bei 100° im Luftbade getrockneten Rückstand, der nun eine dextrin- oder gummiähnliche Masse darstellte, der Analyse unterworfen, nicht in der Absicht die Zusammensetzung des Zuckers festzustellen, wozu in den Eigenschaften des Rückstandes alle Vorbedingungen fehlten, als vielmehr in der Absicht, einen Anhaltspunkt darüber zu gewinnen, ob in diesem Rückstande neben Zucker noch ein anderer Körper enthalten war.

0,289 Grm. Substanz gaben im Platinschiffchen mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt 0,4566 Kohlensäure und 0,1806 Wasser; im Platinschiffchen blieben Spuren von Asche zurück.

Dieſs entspricht in 100 Theilen :

Kohlenstoff	43,06
Wasserstoff	6,92
Sauerstoff	50,02
	100,00.

Der Traubenzucker verlangt 40,00 Kohlenstoff und 6,66 Wasserstoff, der Rohrzucker 42,10 Kohlenstoff und 6,43 Wasserstoff.

Es war demnach in dem Rückstande der Zucker jedenfalls mit einer Substanz gemengt, die weniger Sauerstoff enthielt.

Um den Zuckergehalt des Rückstandes quantitativ zu bestimmen, denn dieſs erschien nun als die nächste Aufgabe, wurde eine Doppelbestimmung desselben, eine mit der Fehling'schen Probeflüssigkeit, die andere nach der Gährungsmethode ausgeführt; denn es war möglich, auf diesem doppelten Wege Aufschluſs über die Natur des Zuckers zu erhalten. Da mehrere Zuckerarten ein geringeres Reductions-

vermögen besitzen, wie der Traubenzucker, so war ein Parallelgehen der Reduction mit der Zerlegung durch die Gährung jedenfalls für die Uebereinstimmung des fraglichen Zuckers mit dem Traubenzucker oder einem damit isomeren sprechend und umgekehrt.

1,0654 Grm. bei 100° getrockneten Zuckers wurden in Wasser gelöst und die Lösung genau auf 100 CC. verdünnt.

10 CC. einer frisch bereiteten Fehling'schen Probeflüssigkeit, welche 0,0567 Traubenzucker entsprachen, verlangten von der Zuckerlösung zur vollständigen Reduction 16,4 CC.

Demnach enthielten die 100 CC. der Zuckerlösung 0,3457 Grm. Traubenzucker.

In 100 Theilen des Rückstandes waren demnach 32,45 Theile Traubenzucker.

0,5532 Grm. bei 100° getrockneten Rückstandes gaben nach der Gährungsmethode, wobei durch einen Controleversuch die von der Hefe entwickelte Kohlensäure in Abzug gebracht wurde, 0,0884 Kohlensäure.

Diefs entspricht 32,68 Zuckerprocenten.

Dieses übereinstimmende Resultat rechtfertigt den Schlufs, dafs durch die Reductionsprobe aus der Lösung ebensoviel Kupferoxyd reducirt wurde, als dem Zuckergehalte nach der Gährungsprobe bestimmt entspricht; es zeigt aber aufserdem, dafs etwa $^2/_3$ des Rückstandes aus einer nicht gährungsfähigen Substanz bestehen müssen, die aus der Fehling'schen Flüssigkeit kein Kupferoxyd reducirt, und die, obgleich sauerstoffärmer wie der Zucker, doch in ihrer Zusammensetzung nicht allzusehr verschieden von jener des Zuckers sein kann, denn sonst müfste sie eine bedeutendere Abweichung von der Zusammensetzung des Zuckers veranlassen, als obige Analyse des nun als Gemenge erkannten Rückstandes ergab.

Es ist mir nicht gelungen, eine Trennung des Zuckers von dieser Substanz zu bewirken, denn leider sind ihre Lösungsverhältnisse vollkommen gleich.

Wurde der Zucker durch Hefe in Gährung versetzt, so liefs die vergohrene und filtrirte Flüssigkeit nach dem Ver-

dunsten im Wasserbade einen gelbbraunen Rückstand, der zu einer firnifsartigen Masse eintrocknete, indifferent war, fade schmeckte und in Wasser und Alkohol löslich, in Aether dagegen unlöslich war; beim Erhitzen verbrannte er mit Flamme und einem caramelähnlichen Geruche. Glycerin oder Bernsteinsäure in diesem Rückstande nachzuweisen, woran nach den von Pasteur ermittelten Thatsachen gedacht werden mufste, gelang nicht.

Möglicherweise ist der Körper, welcher dem Zucker beigemengt ist, *Mannitan*, oder eine damit isomere Substanz. Jedenfalls ist es bemerkenswerth, dafs die durch die oben angeführte Analyse des Gemenges erhaltenen Zahlen sich jenen sehr nähern, die einem Gemenge von 1 Aeq. Traubenzucker und 2 Aeq. Mannitan entsprechen würden. Für ein solches Gemenge :

$C_{12}H_{12}O_{12}$ = 1 Aeq. Traubenzucker
$C_{24}H_{24}O_{20}$ = 2 Aeq. Mannitan

$C_{36}H_{36}O_{32}$

berechnen sich nachstehende procentische Zahlen :

				gefunden sind
Kohlenstoff	36 Aeq.	216	42,52	43,06
Wasserstoff	36 Aeq.	36	7,08	6,92
Sauerstoff	32 Aeq.	256	50,40	50,02
		508	100,00	100,00.

Ein solches Gemenge würde ferner 35,4 pC. Zucker verlangen, eine Zahl, welche sich den oben erhaltenen ziemlich nähert, und namentlich auf die Zusammensetzung des Gemenges in sehr wenig differirender Weise influirt.

Jedenfalls aber ergiebt sich aus dem Vorstehenden mit Bestimmtheit, dafs bei der Oxydation des Mannits durch Platinmohr direct gährungsfähiger Zucker entsteht, der in allen Reactionen mit der Glucose übereinstimmt. Dieser Zucker ist höchst wahrscheinlich mit der Glucose isomer, allein

da er optisch unwirksam ist, so kann er damit nicht identisch sein. Es müfste denn sein, dafs das Drehungsvermögen des Zuckers durch ein entgegengesetztes des damit gemengten Körpers geradezu aufgehoben würde, was doch jedenfalls höchst unwahrscheinlich ist. Jedenfalls schlage ich bis auf Weiteres für diese Zuckerart den Namen *Mannitose* vor.

Bekanntlich hat Berthelot*) gezeigt, dafs Mannit mit Kreide und Caseïn sich in Gährung versetzen läfst und Alkohol liefert, und dafs derselbe auch durch die Substanz der Testikel von Menschen oder Thieren in eine direct gährungsfähige *lävogyre* Zuckerart übergeführt werden kann. Es ist schwer, sich über die Art dieser Reaction, sowie über die Rolle, welche dabei die oben genannten Substanzen spielen, eine richtige Vorstellung zu machen.

Wenn wir dagegen aus Mannit Zucker unter der Einwirkung eines Oxydationsmittels entstehen sehen, so werden wir wohl kaum anders können, als darin eine typische Reaction wiederzufinden, die für die Bildung der Aldehyde im engeren und weiteren Sinne characteristisch ist. Für diese Auffassung spricht auch die von mir ermittelte Thatsache, dafs auch durch vorsichtige Behandlung von Mannit mit Salpetersäure bei möglichst niederer Temperatur direct gährungsfähiger Zucker gebildet wird, und ebenso möchte dafür geltend gemacht werden können, dafs man die Bildung *von Mannit aus Zucker* vorzugsweise bei Vorgängen, wie bei der schleimigen und Milchsäure-Gährung, beobachtet, wobei freier Wasserstoff auftritt.

So wie durch Oxydationsmittel dem Mannit 2 Aeq. H entzogen werden können und er dadurch in Zucker übergeht, so kann auch das Molecul des letzteren unter Fixirung von 2 H sich in jenes des Mannits verwandeln. In welcher

*) Compt. rend. XLIV, 1002.

Weise dieſs geschieht, darüber gestattet die complexe Natur der fraglichen Gährungsvorgänge vorläufig kein Urtheil. Immerhin ist es nicht unwahrscheinlich, daſs eine Ueberführung des Zuckers in Mannit gelingen würde, wenn uns so einfache und sichere Methoden der Hydrogenisirung organischer Verbindungen zu Gebote stünden, wie wir sie für die Oxydation derselben in Anwendung ziehen können; leider ist dieſs aber nicht der Fall.

Berthelot giebt von seinem aus Mannit erhaltenen Zucker an, daſs er wahrscheinlich den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenke; demnach konnte er mit dem daraus durch Oxydation erhaltenen ebenfalls nicht identisch sein.

Die Bildung eines optisch-inactiven Zuckers aus dem optisch-inactiven Mannit erscheint der Ueberführung der optisch-unwirksamen Asparaginsäure in optisch-unwirksame Aepfelsäure analog. Optisch-unwirksame Zuckerarten wurden übrigens bei der Spaltung von Glucosiden schon mehrfach erhalten.

Erlangen, 23. December 1860.

Ueber die Spaltung der Piperinsäure mit Kalihydrat; von *A. Strecker.*

Nach den Versuchen von v. Babo *) und Keller wird bekanntlich das Piperin durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat in stickstofffreie *Piperinsäure* und in

*) Journ. f. pract. Chemie LXXII, 53.

Piperidin, welches sämmtlichen Stickstoff des Piperins enthält, zerlegt. Ich habe diese Verwandlung durch die Gleichung:

$$\underbrace{C_{34}H_{19}NO_6}_{\text{Piperin}} + 2\,HO = \underbrace{C_{24}H_{10}O_8}_{\text{Piperinsäure}} + \underbrace{C_{10}H_{11}N}_{\text{Piperidin}}$$

erklärt *) und hiernach die Constitution des Piperins durch das Schema

$$\left.\begin{matrix} C_{24}\acute{H}_9O_6 \\ C_{10}\acute{\acute{H}}_{10} \end{matrix}\right\}N$$

ausgedrückt, worin $C_{24}H_9O_6$ das Radical der einbasischen Piperinsäure, $C_{10}H_{10}$ das zweiatomige Radical des Piperidins bezeichnet.

Die Piperidinsäure sowohl, als das Piperidin, stehen bis jetzt völlig isolirt da und zeigen keine bekannten Beziehungen zu anderen organischen Körpern. Ich habe daher versucht solche aufzufinden und vorerst die Piperinsäure der Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats ausgesetzt, wobei ich folgende Resultate erhielt.

Vermischt man Kalihydrat mit wenig Wasser und erhitzt es in einer Silberschale zum Schmelzen, so findet auf Zusatz von Piperinsäure anfangs Lösung, sofort aber auch eine Bräunung und Entwickelung von Wasserstoffgas statt. Bei fortgesetztem Eintragen wird die Masse dickflüssiger, bläht sich auf und droht überzusteigen, weshalb man unausgesetzt mit einem Silberspatel umrühren mufs. Wenn zuletzt keine bemerkliche Gasentwickelung mehr stattfindet, läfst man erkalten, löst in Wasser auf, übersättigt mit Schwefelsäure und filtrirt von einer ungelösten huminartigen Substanz ab. Durch Schütteln mit Aether entzieht man der Lösung eine organische Substanz, die sich beim Verdunsten in Gestalt nadelförmiger Krystalle absetzt. Noch zweckmäfsiger fand ich, die alkalische Lösung nur so lange mit Schwefelsäure

*) Diese Annalen CV, 317.

zu versetzen, bis eine schwach saure Reaction eintrat, hierauf stark einzuengen und den Rückstand wiederholt mit Weingeist auszukochen, wodurch ein Kalisalz in Lösung überging, dessen Säure ich in folgender Weise darstellte.

Die durch Verdunsten des weingeistigen Auszugs erhaltene stark gefärbte Masse wurde in Wasser gelöst und allmälig mit Bleizuckerlösung versetzt, wobei ein flockiger Niederschlag entstand. Dieser war anfangs gelb gefärbt, die später sich abscheidenden Antheile waren aber rein weifs. Letztere wurden für sich gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die von dem Schwefelblei abfiltrirte Lösung war farblos und gab beim Einengen und Erkalten beinahe ganz weifse, garbenförmig-gruppirte Krystalle, in der Regel mit Blättchen vermischt. Beiderlei Krystalle waren jedoch in der Zusammensetzung und in ihren chemischen Reactionen übereinstimmend. Sie lösten sich schwierig in kaltem Wasser, leichter in der Wärme, sowie auch in Alkohol oder Aether; die Lösung reagirt sauer. Auf Zusatz überschüssiger Basen färbt sie sich leicht an der Luft dunkel. Mit Ammoniak versetztes Chlorbaryum giebt keinen Niederschlag, der jedoch auf Zusatz von Alkohol in Flocken sich abscheidet. Mit essigsaurem Bleioxyd entsteht ein weifser flockiger Niederschlag, der nicht nur in Essigsäure und Kalilauge, sondern auch in *Ammoniak* löslich ist. Die Lösung in Essigsäure scheidet beim Verdunsten farblose körnige Krystalle ab. Diese lösen sich nur sehr schwierig in verdünnter Essigsäure, wodurch sie von dem flockigen Niederschlag wesentlich verschieden sind.

Mit wenig Eisenchlorid versetzt färbt sich die Lösung dunkelgrün; sie zeigt darauf mit Ferridcyankalium die Reaction der Eisenoxydulsalze. Die grüne Lösung wird durch überschüssiges Kali tief roth gefärbt; auf Zusatz von Salzsäure geht die Farbe erst in Violett über und verschwindet

dann völlig. Eine *reine Eisenoxydullösung* giebt mit der Lösung der Säure keine Veränderung; bei Gegenwart einer Spur *Eisenoxyd* färbt sich die Lösung violett. *Essigsaures Kupferoxyd* giebt in der Kälte anfangs keinen Niederschlag; nach längerem Stehen, schneller beim Erwärmen, fällt ein rothes Pulver nieder, das in Weinsäure mit blauer Farbe löslich, daher kein Kupferoxydul ist. Mit essigsaurem Kupferoxyd, Weinsäure und überschüssigem Kali findet selbst beim Kochen keine Abscheidung von Kupferoxydul statt. Salpetersaures Silberoxyd giebt dagegen auf Zusatz von wenig Ammoniak sogleich einen schwarzen Niederschlag.

Ich habe nur die Säure und zwei Bleisalze analysirt und dabei folgende Resultate erhalten.

a. 0,9395 Grm. der in garbenförmigen Nadeln krystallisirten Säure verloren bei 100° 0,0975 Grm. oder 10,4 pC.

b. 0,6115 Grm. der blätterigen Krystalle verloren ebenso 0,0635 Grm. oder 10,3 pC.

0,2425 Grm. bei 100° getrockneter Substanz (a.) gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom 0,4845 Grm. Kohlensäure und 0,0855 Grm. Wasser.

0,3349 Grm. Substanz (b.) gaben ebenso 0,6750 Grm. Kohlensäure und 0,1180 Grm. Wasser.

Das krystallinisch abgeschiedene Bleisalz verlor bei 100° nichts an Gewicht; bei 140° aber verloren 1,5840 Grm. 0,1005 Grm. oder 6,35 pC.

0,2500 Grm. des lufttrockenen Salzes gaben beim Verbrennen im Sauerstoffstrom 0,2755 Grm. Kohlensäure, 0,0585 Grm. Wasser und 0,1012 Grm. Bleioxyd.

0,2675 Grm. bei 140° getrocknetes Salz gaben 0,1175 Grm. Bleioxyd.

0,4650 Grm. des flockigen Niederschlags (bei 100° getrocknet) gaben im Sauerstoffstrom verbrannt 0,2930 Grm. Kohlensäure, 0,0455 Grm. Wasser und 0,3255 Grm. Bleioxyd.

0,1970 Grm. des bei 130° getrockneten flockigen Niederschlags gaben 0,1410 Grm. Bleioxyd.

Diese Resultate führen zu der Formel

$$C_{14}H_6O_3 + 2\ aq.$$

für die krystallisirte Säure; für das krystallisirte Bleisalz berechnet sich die Formel:

$$C_{14}H_7PbO_{10} = C_{14}H_5PbO_8 + 2\ aq.$$

und für den flockigen Niederschlag:

$$C_{14}H_5Pb_2O_{10} = C_{14}H_4Pb_2O_8 + (PbO.HO)$$

wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet		Gefunden	
C_{14}	84	54,5	54,5	54,9
H_6	6	3,9	3,9	3,9
O_8	64	41,6	—	—
	154	100,0.		
$C_{14}H_6O_8$	154	89,6	—	—
+ 2 aq.	18	10,4	10,4	10,3
	172	100,0.		
C_{14}	84	30,6	30,1	
H_7	7	2,6	2,6	
O_9	72	26,2	—	
PbO	111,5	40,6	40,5	
	274,5	100,0.		
$C_{14}H_5O_7$	145,5	56,5	—	
PbO	111,5	43,5	43,9	
	256,5	100,0.		

Der Formel $C_{14}H_5PbO_8 + 2$ aq. entspricht ein Gehalt von 6,5 pC. Krystallwasser; direct wurden gefunden 6,3 pC.

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	84	17,5	17,2
H_5	5	1,0	1,1
O_7	56	11,7	—
3 PbO	334,5	69,8	70,0
	479,5	100,0.	

Das bei 130° getrocknete Salz enthielt 71,5 pC. Bleioxyd; der Formel $C_{14}H_4O_8 . 3$ PbO entspricht ein Gehalt von 71,1 pC. Bleioxyd.

Den angeführten Versuchen zufolge ist die Formel der Säure $C_{14}H_6O_8$, und sie enthält in dieser Menge 2 Aeq. durch Metalle vertretbaren Wasserstoff.

Die im Vorhergehenden beschriebene Säure gleicht in ihren Eigenschaften der *Catechusäure* in so hohem Grade,

dafs ich nach ihren Reactionen anfangs versucht war, sie damit identisch zu halten. Hinsichtlich ihrer Zusammensetzung unterscheidet sie sich aber davon durch den geringeren Kohlenstoffgehalt. Ich nenne sie daher *Protocatechusäure*. Bei dem Erhitzen schmilzt die Säure und zersetzt sich beinahe ohne Rückstand in Kohlensäure und *Brenzcatechin*, nach der Gleichung :

$$C_{14}H_6O_8 = 2CO_2 + C_{12}H_6O_4.$$

Das Destillat erstarrte leicht zu krystallinischen farblosen Blättchen, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich waren. Mit Eisenchlorid wurde die Lösung dunkelgrün gefärbt; mit wenig Eisenchlorid, Weinsäure und Ammoniak versetzt entstand eine violette Flüssigkeit. Bleizuckerlösung erzeugte einen weifsen Niederschlag.

Durch diese Reactionen ist das Product hinlänglich als Brenzcatechin characterisirt, und namentlich von dem isomeren *Hydrochinon*, das mit Bleizucker keinen Niederschlag und mit Eisenchlorid eine braunrothe Färbung giebt, vollständig unterschieden.

Die Aehnlichkeit in dem Verhalten und die Identität des Productes der trockenen Destillation läfst eine nahe Beziehung der neuen Säure zu der Catechusäure vermuthen. In der That zeigen die vorliegenden Analysen letzterer Säure eine Homologie mit der aus Piperin dargestellten Säure, und zwar in *der* Weise, dafs man *zwei verschiedene Säuren* aus Catechu unterscheiden mufs, welche seither mit demselben Namen „Catechusäure" bezeichnet wurden.

Die von Hagen *) untersuchte Catechusäure entspricht im lufttrockenen Zustand der Formel $C_{16}H_8O_8 + 2$ aq., und nach dem Trocknen der Formel $C_{16}H_8O_8$. Es ist nämlich :

*) Diese Annalen XXXVII, 326.

	Berechnet		Gefunden (Hagen)	
C_{16}	96	51,6	51,4	50,5
H_{10}	10	5,4	5,5	5,5
O_{10}	80	43,0	—	—
	186	100,0.		

	Berechnet		Gefunden (Hagen)	
C_{16}	96	57,1	57,1	56,6
H_8	8	4,8	5,3	5,1
O_8	64	38,1	—	—
	168	100,0.		

Hieran schliefst sich die von Delffs *) analysirte Catechusäure (die über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet war), insofern ihre Analyse mit der Formel $C_{16}H_9O_9 = C_{16}H_8O_8 + aq.$ übereinstimmt.

	Berechnet		Gefunden (Delffs)	
C_{16}	96	54,2	54,2	54,3
H_9	9	5,1	5,3	5,6
O_9	72	40,7	—	—
	177	100,0.		

Die von Zwenger **) untersuchte Catechusäure enthält dagegen mehr Kohlenstoff, und die Analysen der bei 100° getrockneten Säure lassen sich in Betreff des Kohlenstoffgehaltes mit der Formel $C_{18}H_{10}O_8$ in Uebereinstimmung bringen, während ein kleiner Verlust an Wasserstoff stattgefunden haben müfste.

	Berechnet		Gefunden (Zwenger)		
C_{18}	108	59,3	58,6	58,6	58,7
H_{10}	10	5,5	4,8	5,1	5,3
O_8	64	35,2	—	—	—
	182	100,0.			

Eine weitere Bestätigung der Annahme zweier homologen Catechusäuren glaube ich in den Resultaten von Neubauer's ***)

*) Pharm. Centralbl. 1846, 604.

**) Diese Annalen XXXVII, 320.

***) Diese Annalen XCVI, 337.

Untersuchung finden zu können. Neubauer fand nämlich die lufttrockene Säure der Formel $C_{17}H_{12}O_{10}$ entsprechend zusammengesetzt; diese Formel ist der ungeraden Anzahl der Kohlenstoffäquivalente wegen jedenfalls zu verwerfen; die Analysen stimmen aber sehr gut mit der Formel $C_{17}H_{11}O_{10}$ oder vielmehr $C_{16}H_8O_8 + 2$ aq. $+ C_{18}H_{10}O_8 + 2$ aq., wonach es eine Mischung der beiden vorhergehenden Catechusäuren in nahezu gleichen Aequivalenten sein könnte.

	Berechnet		Gefunden (Neubauer)		
C_{17}	102	52,8	52,5	52,5	52,8
H_{11}	11	5,7	6,1	6,1	6,1
O_{10}	80	41,5	—	—	—
	193.				

Wie Neubauer gefunden, färbt sich die Catechusäure bei längerem Erhitzen auf 100° anfangs gelb, dann braun, unter fortwährender Gewichtsabnahme. Es scheint, dafs hierbei die Säure $C_{18}H_{10}O_8$ anfangs Wasser verliert und in $C_{18}H_8O_6$ übergeht, während die andere Säure $C_{16}H_8O_8$ unverändert bleibt; die Analysen der vorsichtig bei 100° getrockneten Säure stimmen wenigstens mit der Formel $C_{18}H_8O_6 + C_{16}H_8O_8 = 2\,(C_{17}H_8O_7)$ nahe überein.

	Berechnet		Gefunden (Neubauer)					(Zwenger*)
C_{17}	102	61,4	61,0	61,3	61,5	61,5	61,3	61,4
H_8	8	4,8	5,3	5,2	5,1	5,4	5,1	4,8
O_7	56	33,8	—	—	—	—	—	—
	166	100,0.						

Aus dem Vorhergehenden scheint mir unzweifelhaft die Existenz dreier homologer und sehr ähnlicher Säuren hervorzugehen, welche man als

Protocatechusäure	$C_{14}H_6O_6$	(Product der Piperinsäure)
Deuterocatechusäure	$C_{16}H_8O_8$	in verschiedenen Catechusorten enthalten
Tritocatechusäure	$C_{18}H_{10}O_8$	

bezeichnen könnte.

*) Zwenger's Analyse bezieht sich auf geschmolzene Catechusäure.

Die Protocatechusäure läfst sich noch in einer anderen Weise mit bekannten Säuren vergleichen, nämlich mit solchen, welche dieselbe Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoffäquivalenten enthalten.

Benzoësäure	$C_{14}H_6O_4$ (einbasisch)
Salicylsäure	$C_{14}H_6O_6$ (zweibasisch)
Protocatechusäure	$C_{14}H_6O_8$ (zweibasisch)
Gallussäure	$C_{14}H_6O_{10}$ (dreibasisch).

Man sieht hier deutlich, wie mit der Menge des Sauerstoffs in der Verbindung auch die Anzahl der durch Metalle vertretbaren Wasserstoffäquivalente zunimmt. Zu den drei ersten Säuren kennt man auch eine Anzahl homologer Glieder, während zu der Gallussäure bis jetzt solche nicht bekannt sind. Es läfst sich aber mit Wahrscheinlichkeit annehmen, dafs unter den zahlreichen in der Natur vorkommenden sogenannten *Gerbstoffen*, deren Formeln bis jetzt noch nicht festgestellt sind, solche sich finden.

Zu jeder der ersteren Säuren kennt man auch wenigstens *eine* isomere Säure; bei der *Protocatechusäure* scheint diefs auch der Fall zu sein. Die *Morinsäure*, welche Wagner *) aus dem Gelbholz darstellte, entspricht wenigstens hinsichtlich ihrer Zusammensetzung der Formel $C_{14}H_6O_8$, und ihre Verbindungen lassen sich damit ebenfalls in Uebereinstimmung bringen.

Eine andere Säure, welche Hesse **) neuerdings aus der Chinasäure erhielt und als *Carbohydrochinonsäure* bezeichnete, hat nicht nur dieselbe procentische Zusammensetzung wie die Protocatechusäure, sondern gleicht ihr auch in so hohem Grade in ihren Eigenschaften und Verbindungsverhältnissen, dafs eine Identität beider nicht unwahrscheinlich zu sein schien. In der That ist in Betreff der Löslichkeit, der

*) Diese Annalen LXXVI, 348.

**) Diese Annalen CXII, 52.

Form, des Krystallwassergehalts und der Reactionen beider Säuren, der Beschreibung nach kein Unterschied zu bemerken; beide Säuren geben ferner beim Erhitzen Kohlensäure und ein leicht schmelzbares und sublimirbares festes Product. Den neueren Angaben Hesse's zufolge ist jedoch eine Identität beider Säuren nicht anzunehmen, sondern nur eine *Isomerie* und grofse Aehnlichkeit, da das Product der trocknen Destillation der *Carbohydrochinonsäure* nicht *Brenzcatechin*, sondern das isomere *Hydrochinon* ist. Hesse betrachtet die Carbohydrochinonsäure als einbasisch; die Zusammensetzung des Ammoniaksalzes (welches 2 Aeq. Ammoniak enthält) und die Eigenschaften der Aethylverbindung, welche mit Bleioxyd und wohl auch mit anderen Metalloxyden Verbindungen eingeht, geben jedoch derselben den Character einer *zweibasischen* Säure, und ich zweifle nicht, dafs das basische Bleisalz der Carbohydrochinonsäure $C_{14}H_5Pb_3O_{10}$ $= C_{14}H_4Pb_2O_8 + PbO.HO$ so gut wie das isomere Salz der Protocatechusäure in höherer Temperatur Wasser abgiebt und sich in $C_{14}H_4Pb_2O_8 + PbO$ verwandelt.

Neben der Protocatechusäure habe ich unter den Producten der Einwirkung von Kalihydrat auf Piperinsäure Oxalsäure, Essigsäure und eine braune huminartige Substanz gefunden. Die Oxalsäure war in dem Rückstand, der nach dem Ausziehen der durch Schwefelsäure angesäuerten Schmelze mit Alkohol hinterblieb, enthalten. Die Essigsäure habe ich durch Uebersättigen mit Schwefelsäure und Destillation erhalten und nach dem Verwandeln in Silbersalz analysirt. Die huminartige Substanz, deren Menge verhältnifsmäfsig nicht bedeutend war, ist vermuthlich nur ein weiteres Verwandlungsproduct der Protocatechusäure, welche mit überschüssigen Basen und Luft in Berührung sich leicht bräunt und zersetzt. Die Verwandlung der Piperinsäure durch Kalihydrat kann man daher durch folgende Gleichung ausdrücken :

$C_{24}H_{16}O_8 + 16HO = C_{14}H_6O_8 + C_4H_4O_4 + C_4H_2O_6 + C_2O_4 + 14H$,

welche von der Bildung der dabei auftretenden Producte Rechenschaft giebt.

Ueber die Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf Milchsäure;

von *Demselben.*

Alanin und Taurin, Milchsäure und Isäthionsäure stehen ihrer Zusammensetzung nach in einem einfachen Verhältnifs zu einander; zieht man nämlich von den Formeln ersterer Körper 2 Aeq. (1 Molecul) Kohlensäure ab und ersetzt es durch 2 Aeq. (1 Molecul) Schwefelsäure, so erhält man die letzteren Formeln:

$$\underbrace{C_6H_7NO_4}_{\text{Alanin}} + 2SO_3 - 2CO_2 = \underbrace{C_4H_7NO_6S_2}_{\text{Taurin}}$$

$$\underbrace{C_6H_6O_6}_{\text{Milchsäure}} + 2SO_3 - 2CO_2 = \underbrace{C_4H_6O_8S_2}_{\text{Isäthionsäure.}}$$

In ähnlicher Beziehung zu einander stehen die Sulfoessigsäure und die Methionsäure (Disulfometholsäure):

$$\underbrace{C_4H_4O_{10}S_2}_{\text{Sulfoessigsäure}} + 2SO_3 - 2CO_2 = \underbrace{C_2H_4O_{12}S_4}_{\text{Methionsäure.}}$$

Da letztere Gleichung einen thatsächlichen Zusammenhang ausdrückt, insofern nach den Versuchen von Melsens, Hofmann und Buckton die Methionsäure als Zersetzungsproduct der *Sulfoessigsäure* mit wasserfreier Schwefelsäure sich bildet (als secundäres Product der Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Essigsäure), so war es denkbar, dafs auch auf ähnliche Weise die zuerst angeführten Verwandlungen auszuführen seien.

Bei der Behandlung von Alanin mit rauchender Schwefelsäure schwärzt sich die Masse erst bei ziemlich starkem Erhitzen, unter Entwickelung von schwefliger Säure. Sobald dieser Punkt erreicht war, wurde die Lösung nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und die Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt entfernt. Die filtrirte Flüssigkeit hinterliefs beim Verdunsten jedoch fast reines Alanin in nicht ansehnlich verminderter Menge, ohne dafs eine Spur von Taurin vorhanden war. — Ich habe hierauf die Milchsäure in ähnlicher Weise behandelt. Die Säure wurde theils in syrupdicker Lösung, theils als trockenes Kalksalz angewendet. Nach dem Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure wurde die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Baryt gesättigt und kochend abfiltrirt. Beim Erkalten schied das Filtrat farblose Krystallblättchen aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Salzsäure ganz das Aussehen und die chemischen Eigenschaften des *methionsauren Baryts* zeigten. Die Analyse bestätigte weiter die Identität derselben mit dem methionsauren Baryt.

2,4660 Grm. verloren bei 150° 0,2645 Grm. Wasser oder 10,7 pC.
0,5900 Grm. der bei 150° getrockneten Substanz gaben 0,4420 Grm. schwefelsauren Baryt oder 49,2 pC. Baryt.

Der Formel $C_2H_2Ba_2S_4O_{12} + 4$ aq. entspricht ein Gehalt von 10,4 pC. Krystallwasser und 49,2 pC. Baryt in dem wasserfreien Salz.

Auch hierbei hatte ich, wie früher *), Gelegenheit zu bemerken, dafs der methionsaure Baryt, wenn er nicht in schönen glänzenden Blättchen krystallisirt ist (was wohl durch verhältnifsmäfsig kleine Mengen fremder Beimengungen veranlafst wird), schon bei 100° sein Krystallwasser verliert, während das *reine* Barytsalz bei 100° keine Spur davon abgiebt und erst bei 140° wasserfrei wird.

*) Diese Annalen C, 206.

1,3200 Grm. lufttrockene Krystalle verloren bei 100° 0,1390 Grm. oder 10,5 pC. Wasser.

Nach dem Umkrystallisiren aus Salzsäure zeigte dieses Barytsalz die normalen Eigenschaften.

Die Ausbeute an methionsaurem Baryt ist hierbei so bedeutend, dafs man dieses Verfahren zweckmäfsig zur Darstellung methionsaurer Salze anwenden kann.

Ueber einige Verwandlungen des Arbutins; von *Demselben.*

Vor einigen Jahren habe ich (Band CVII, 230 dieser Annalen) mitgetheilt, dafs das *Arbutin* bei der Behandlung mit verdünnten Säuren in Zucker und Hydrochinon sich spaltet, sowie dafs man durch Einwirkung von Chlorgas oder concentrirter Salpetersäure daraus Producte erhalte, die sich theils als Substitutionsproducte des Arbutins, theils des Hydrochinons oder Chinons auffassen lassen. Ich habe später einige dieser Zersetzungen weiter verfolgt und theile in dem Folgenden die dabei erhaltenen Resultate mit.

Einwirkung der Salpetersäure auf Arbutin. — Das Arbutin löst sich leicht und in grofser Menge in concentrirter Salpetersäure auf, wobei eine gelbe Flüssigkeit entsteht, die beim freiwilligen Verdunsten keine Krystalle abscheidet. Fügt man zu der Lösung jedoch ihr mehrfaches Volum Alkohol, so scheiden sich beim Stehen hellgelbe dünne Nadeln aus, deren Menge beim Verdunsten an der Luft sich noch vermehrt. Die von den Krystallen abfiltrirte Mutterlauge trocknet über Schwefelsäure zu einer dunkelgelben unkrystallinischen

Masse ein. Durch Sättigen mit kohlensaurem Baryt und Auskochen mit Weingeist lassen sich jedoch noch mit den ersteren übereinstimmende gelbe Krystalle daraus erhalten.

Die Krystalle sind in Wasser leicht löslich, weniger in Alkohol, nicht in Aether; sie schmelzen leicht beim Erhitzen und erstarren wieder krystallinisch. Mit den Lösungen der Metalle geben sie im Allgemeinen keine Niederschläge. Die Analyse derselben ergab, dafs sie als *Binitroarbutin* zu bezeichnen sind, insofern sie von dem Arbutin durch Vertretung zweier Aeq. Untersalpetersäure an der Stelle von 2 Aeq. Wasserstoff ableitbar sind.

0,4170 Grm. lufttrockene Krystalle verloren bei 100° 0,0390 Grm. oder 9,35 pC. Wasser.

I. 0,2517 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben bei der Verbrennung 0,3700 Grm. Kohlensäure und 0,0920 Grm. Wasser.

II. 0,2200 Grm. gaben ebenso 0,3190 Grm. Kohlensäure und 0,0805 Grm. Wasser.

III. 0,5128 Grm. gaben ferner 37 CC. Stickstoff bei 20° und 750^{mm} Barom.

Diese Bestimmungen führen zu der Formel $C_{24}H_{14}(NO_4)_2O_{14}$ + 4 aq., wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet		Gefunden		
C_{24}	144	39,8	40,1	39,5	—
H_{14}	14	3,9	4,1	4,1	—
N_2	28	7,7	—	—	8,2
O_{22}	176	48,6	—	—	—
	362	100,0.			

Der Krystallwassergehalt berechnet sich nach obiger Formel zu 9,0 pC.

Löst man das Binitroarbutin in Wasser auf und kocht die Lösung unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, so scheiden sich beim Erkalten glänzende goldgelbe Blättchen ab, die in kaltem Wasser sehr wenig, in kochendem Wasser, in Alkohol und in Aether leicht löslich sind. Aether entzieht dieselben der wässerigen Lösung. Die Lösung färbt die Haut intensiv und bleibend purpurroth. Die wässerige

Lösung wird durch Alkalien, auch durch Ammoniak, tief veilchenfarbig; beim Kochen wird die ammoniakalische Lösung unter Verlust von Ammoniak purpurroth und hinterläfst beim Verdunsten metallischgrüne, dem Murexid gleichende Krystalle.

Die wässerige Lösung der Krystalle giebt mit Bleizucker einen braunrothen Niederschlag, mit Sublimat oder salpetersaurem Quecksilberoxydul bleibt sie unverändert. Letztere Lösung scheidet beim Kochen ein hellgelbes krystallinisches Pulver ab. Beim Erwärmen mit Salpetersäure entwickeln die Krystalle einen Geruch nach Nitroform und die Lösung entfärbt sich, Ammoniak oder Kali lassen hierauf dieselbe ungefärbt.

Die Analyse der gelben Krystalle zeigte, dafs sie zur Hydrochinongruppe gehören und als *Binitrohydrochinon* bezeichnet werden können.

0,4045 Grm. lufttrockener Krystalle verloren über Schwefelsäure im Vacuum 0,0470 Grm. oder 11,4 pC. Wasser.

0,1980 Grm. der getrockneten Substanz gaben 0,2635 Grm. Kohlensäure und 0,0455 Grm. Wasser.

Bei der relativen Stickstoffbestimmung wurden auf 387 Vol. Kohlensäure 67 Vol. Stickstoff erhalten, wonach auf 12 Aeq. Kohlenstoff 2 Aeq. Stickstoff vorhanden sind.

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	72	36,0	36,3
H_4	4	2,0	2,5
N_2	28	14,0	14,6
O_{12}	96	48,0	—
	200	100,0.	

Der Formel $C_{12}H_4(NO_4)_2O_4 + 3$ aq. entspricht ein Krystallwassergehalt von 11,4 pC.

Das Nitrohydrochinon läfst sich bekanntlich nicht durch Behandlung von Hydrochinon mit Salpetersäure darstellen, weil es durch concentrirte Salpetersäure in Chinon verwandelt wird.

Zersetzung des Arbutins durch Chlor. — Leitet man in eine wässerige Lösung von Arbutin Chlorgas, so scheiden sich nach kurzer Zeit gelbliche Krystallblätter aus, die durch ihre Eigenschaften als *gechlortes Chinon* sich zu erkennen geben. Sie färben die Haut braun, sublimiren leicht und unverändert und werden durch schweflige Säure in farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle verändert.

Es liefs sich voraussehen, dafs die Krystalle ein Gemenge der verschiedenen von Städeler entdeckten gechlorten Chinone sein würden, deren Trennung sehr schwierig ist.

Die Analyse einer Probe ergab 35,6 pC. Kohlenstoff auf 0,84 pC. Wasserstoff; ein Gemenge von 4 Th. *Trichlorchinon* und 1 Th. *Bichlorchinon* würde 35,3 pC. Kohlenstoff und 0,6 pC. Wasserstoff enthalten. Es war aber offenbar auch etwas *Monochlorchinon* vorhanden, da dieses allein die Haut zu färben vermag.

Ueber Leucinsäure und einige Salze derselben;

von *P. Waage.*

In der jetzigen Zeit, wo die Milchsäure und ihre Homologen durch ihre merkwürdigen Beziehungen zu den von Wurtz entdeckten zweiatomigen Alkoholen neues Interesse erhalten haben, und da die Frage, ob diese Säuren ein- oder zweibasisch sind, von den Chemikern neuerdings mit verschiedenen Resultaten discutirt wurden, scheint das Studium eines der Glieder dieser Reihe, welches bis jetzt sehr vernachlässigt worden ist, der *Leucinsäure* nämlich, nicht ohne Interesse.

Die folgenden Untersuchungen, welche ich unter Leitung des Hrn. Prof. Strecker in dem Laboratorium zu Christiania ausgeführt habe, können zwar letztere Frage nicht direct entscheiden, sie bieten aber doch manche Anhaltspunkte zur Lösung derselben.

Die Leucinsäure wurde zuerst von Strecker*) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Leucin dargestellt, später wurde sie von Göfsmann**) durch Behandlung einer alkalischen Leucinlösung mit Chlorgas erhalten. Sie wurde als eine ölige Flüssigkeit beschrieben, deren Zusammensetzung man aus der Analogie mit Glycolsäure und Milchsäure, die unter ähnlichen Verhältnissen aus Glycocoll und Alanin entstehen, erschlofs.

Das zu den folgenden Versuchen verwendete Leucin wurde im Wesentlichen nach der von Hinterberger angegebenen, von Schwanert***) etwas modificirten Methode dargestellt. Ochsenhorn wurde längere Zeit mit Schwefelsäure gekocht, darauf überschüssige Kalkmilch zugesetzt, filtrirt und von Neuem gekocht, der Kalk endlich mit Oxalsäure ausgefällt. Die abfiltrirte Flüssigkeit war noch ziemlich stark gefärbt und zeigte eine bedeutende Fluorescenz, indem sie in durchfallendem Licht gelb, in reflectirtem Licht grünlich gefärbt erschien. Bevor man zur Krystallisation eindampft ist es nützlich, durch Zusatz von Kupfervitriollösung und darauf folgende Ausfällung des gelösten Kupfers mittelst Schwefelwasserstoff die Lösung gröfstentheils zu entfärben. Das nach dem Eindampfen auskrystallisirte Leucin wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser und verdünntem Weingeist gereinigt, und endlich durch Kochen mit

*) Diese Annalen LXVIII, 55.

**) Diese Annalen XCI, 135.

***) Diese Annalen CII, 221.

wenig Bleioxydhydrat und Ausfällen des gelösten Blei's durch Schwefelwasserstoff entfärbt. Nach abermaligem Unkrystallisiren aus verdünntem Weingeist war es ganz farblos, hinterliefs aber beim Verbrennen 2 pC. Asche und enthielt noch eine Spur Schwefel. Tyrosin trat bei diesen Darstellungen nur in sehr geringer Menge auf.

Zur Darstellung der Leucinsäure wurde das so gereinigte Leucin in kochendem, mit Salpetersäure schwach angesäuertem Wasser gelöst und in der Wärme salpetrige Säure eingeleitet, so lange noch eine Entwickelung von Stickstoffgas beobachtet wurde. Die Flüssigkeit färbte sich hierbei braun und schied nach und nach braune Flocken ab; erkaltet, wurde sie wiederholt mit Aether geschüttelt und die ätherischen Auszüge im Wasserbad eingedampft. Es hinterblieb eine braune ölartige mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, die nach längerem Stehen zu einer strahlig-krystallinischen Masse gestand.

Die wässerige, von Leucinsäure durch wiederholtes Schütteln mit Aether befreite Lösung hinterliefs beim Verdampfen eine ansehnliche Menge von Leucinsalpetersäure.

Zur Reinigung der rohen Leucinsäure verwandelt man sie am besten zuerst in das Zinksalz; man löst die Säure in viel Wasser auf (in wenig Wasser löst sie sich nicht vollständig) und versetzt die kochende Flüssigkeit mit einer wässerigen Lösung von essigsaurem Zinkoxyd, filtrirt den Niederschlag ab und wascht ihn mit Wasser aus, wobei nur wenig von dem Salz sich löst. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol erhält man es ganz rein; zersetzt man es, in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff, so ist die wässerige Lösung kaum gefärbt und scheidet, nach dem Verdampfen zur Syrupconsistenz, beim Stehen die Leucinsäure in farblosen Krystallnadeln ab.

Zerlegt man das in Alkohol suspendirte Zinksalz mit Schwefelwasserstoff, so erhält man beim Verdunsten von den ersteren verschiedene Krystalle; sie sind ziemlich hart und spröde und erscheinen unter der Loupe als rhombische oder klinorhombische Säulen.

Die Säure schmilzt bei 73°; sie erstarrt beim Erkalten öfters schon wenige Grade unter ihrem Schmelzpunkt, zuweilen aber noch nicht bei 0°, aufser nach längerer Zeit. Sie hat einen bitterlichen Geschmack und reagirt stark auf Lackmus. Sie ist sowohl in Wasser, als in Alkohol oder Aether sehr leicht löslich. Die über Schwefelsäure getrocknete Säure gab bei dem Verbrennen mit Sauerstoffgas und Kupferoxyd folgende Resultate :

0,2130 Grm. Substanz lieferten 0,4245 Grm. Kohlensäure und 0,1740 Grm. Wasser.

Die Resultate stimmen mit der Formel $C_6H_{12}O_3$, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Berechnet		Gefunden
C_6	72	54,5	54,3
H_{12}	12	9,1	9,1
O_3	48	36,4	—
	132	100,0.	

Wie erwähnt schmilzt die Säure bei 73°; bei fortgesetztem Erhitzen bis gegen 100° fängt sie an sich bemerklich ohne Zersetzung zu verflüchtigen. Bringt man die Säure auf ein Uhrglas, das man mit einem Trichter bedeckt, und erhitzt es auf dem Wasserbad auf etwa 100°, so bekleidet sich der Trichter mit einem schönen Netzwerk von sublimirter Säure. Das Sublimat löst sich sehr leicht in Wasser, mit Ausnahme weniger Flocken, die erst nach sehr langem Kochen mit Wasser verschwinden, augenblicklich aber von Alkohol oder Aether gelöst werden. Diese Flocken sind wahrscheinlich das Anhydrid der Säure. Auf dem Uhrglas hinterbleibt eine

syrupartige Masse, die gröfstentheils in Wasser sich nicht löst, aufser nach fortgesetztem Kochen damit; diese Lösung trübt sich beim Erkalten milchartig, ähnlich wie die Lösung des Milchsäureanhydrids. Von Aether oder Alkohol wird die syrupartige Masse dagegen leicht gelöst; aus letzterer Lösung aber beim Vermischen mit Wasser wieder gefällt.

Dafs die Leucinsäure, wie andere zweibasische Säuren, beim Erhitzen wirklich Wasser verliert, zeigte folgender Versuch: Die trockene Säure wurde in einer Retorte im Chlorzinkbad auf 225° erhitzt, wobei Wasser überdestillirte, während im Retortenhals ein krystallinisches Sublimat sich bildete, welches wie in dem früheren Versuch gröfstentheils aus unveränderter Säure bestand, während der Rückstand in der Retorte die Eigenschaften des Anhydrids zeigte. Bei der angegebenen Temperatur des Chlorzinkbades wurde kein Kochen der Säure bemerkt.

Es fehlte mir an Material zur Entscheidung der Frage, ob dieser Rückstand dem sogenannten *Milchsäure-Anhydrid* oder dem *Lactid* entspricht.

Von den Salzen habe ich folgende untersucht.

Die *Alkalisalze* und das *Ammoniumsalz* krystallisiren nicht; neutralisirt man die Säure mit einer diesen Basen, so hinterbleibt beim Verdunsten ein syrupartiger, in Wasser äufserst leicht löslicher Rückstand.

Das *Kalksalz* wird durch Sättigen der Säure mit Kreide oder Kalkmilch beim freiwilligen Verdunsten in farblosen, in Wasser und in Alkohol leicht löslichen Nadeln krystallisirt erhalten.

Der *leucinsaure Baryt* wurde durch Digeriren der wässerigen Säurelösung mit kohlensaurem Baryt dargestellt. Er ist in warmem Wasser und Spiritus ziemlich leicht löslich. Beim Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist erhält man ihn in farblosen, schön seideglänzenden blätterigen Krystallen, die

wie die meisten leucinsauren Salze etwas von dem Aussehen des Leucins bewahrt haben. Das Salz ist wasserfrei.

0,3642 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,1810 Grm. kohlensauren Baryt, entsprechend 38,6 pC. Baryt.

Die Formel $C_6H_{11}BaO_3$ verlangt 38,4 pC. Baryt.

Das *leucinsaure Zinkoxyd*, dessen Darstellung oben beschrieben wurde, krystallisirt in blendendweifsen, seidenglänzenden, äufserst leichten Schuppen. Es enthält $^1/_2$ Molecul Wasser, das bei 100° leicht weggeht. 1 Theil des Salzes löst sich in 300 Th. Wasser bei 16° und in 204 Th. kochendem Wasser. Kochender Weingeist löst weit mehr davon.

0,410 Grm. lufttrockene Krystalle verloren bei 100° 0,021 Grm. Wasser oder 5,1 pC.

0,2115 Grm. lufttrockenes Salz hinterliefsen beim Verbrennen 0,0495 Grm. oder 23,4 pC. Zinkoxyd.

Die Formel $C_6H_{11}ZnO_3 + \frac{1}{2} H_2O$ verlangt 5,2 pC. Wasser und 23,4 pC. Zinkoxyd.

Leucinsaures Kupferoxyd. — Versetzt man eine Lösung der Leucinsäure mit essigsaurem Kupferoxyd, so entsteht ein grüner flockiger Niederschlag, der in Wasser, selbst bei der Kochhitze, sehr schwer löslich ist, sich aber aus kochendem Weingeist leicht umkrystallisiren läfst. Man erhält es hierdurch in sehr schönen, schwach blau gefärbten, glänzenden und sehr voluminösen Schüppchen, die bei 100° nicht an Gewicht verlieren.

0,2522 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas 0,4155 Grm. Kohlensäure und 0,1560 Grm. Wasser.

0,2020 Grm. hinterliefsen 0,0488 Grm. Kupferoxyd.

	Berechnet		Gefunden
C_6	72	44,3	44,5
H_{11}	11	6,8	6,9
Cu	31,7	19,5	19,3
O_3	48	29,4	—
	162,7	100,0.	

Leucinsaures Silberoxyd kann sowohl durch Kochen der Säure mit Silberoxyd, als auch durch Fällen der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure mit salpetersaurem Silberoxyd dargestellt werden. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, worin es ziemlich leicht löslich ist, erhält man es fast ganz farblos. Es enthält kein Krystallwasser.

0,1986 Grm. Substanz hinterliefsen beim Verbrennen 0,0899 Grm. oder 45,3 pC. Silber.

Die Formel $C_6H_{11}AgO_3$ verlangt 45,2 pC. Silber.

Die Salze der Leucinsäure sind hiernach von denen der Milchsäure durch ihre viel geringere Löslichkeit in Wasser und ihre gröfsere Löslichkeit in Weingeist unterschieden. Die Säure selbst verflüchtigt sich weit leichter, als die Milchsäure, und verwandelt sich schon in niederer Temperatur als letztere in ein Anhydrid. Bekanntlich zeigen, nach Wurtz, auch die entsprechenden zweiatomigen Alkohole, nämlich der Propylenalkohol und der Amylenalkohol, die Eigenthümlichkeit, dafs ihr Siedepunkt mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt fällt.

Notiz über einige oxalursaure Salze;

von *Demselben.*

Die oxalursauren Salze sind bis jetzt noch sehr wenig untersucht worden, besonders ist über die Erdalkalisalze noch Nichts bekannt. Da es nach der von Strecker entdeckten Bildungsweise der Säure, aus Alloxan durch Einwirkung einer Spur von Blausäure, bei Gegenwart von kohlensauren Alkalien, sehr leicht ist, oxalursaure Salze darzustellen, so habe ich einige derselben näher untersucht.

Oxalursaures Natron wurde durch Zusatz einer verdünnten lauwarmen Lösung von kohlensaurem Natron zu einer mit wenig Blausäure versetzten Alloxanlösung dargestellt. Es schied sich sogleich dialursaures Natron als krystallinisches Pulver ab, und in der warm filtrirten Flüssigkeit bildeten sich beim Abkühlen warzenförmige, schwach gelb gefärbte Krystalle von oxalursaurem Natron. Es ist in Wasser viel schwerer löslich als das Kalisalz. Das umkrystallisirte Salz verlor bei 100° nicht an Gewicht.

0,4292 Grm. Salz gaben 0,1944 Grm. schwefelsaures Natron oder 19,8 pC. Natron.

Die Formel $C_3H_3NaN_2O_4$ verlangt 20,1 pC. Natron.

Oxalursaurer Kalk. — Versetzt man eine warme Lösung von oxalursaurem Kali mit Chlorcalcium, so krystallisirt beim Abkühlen das Kalksalz in farblosen Nadeln aus, die 1 Mol. Wasser enthalten. 1 Theil des krystallisirten Salzes löst sich in 483 Theilen Wasser von 15° und in 20 Theilen kochendem Wasser.

0,4665 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 120° 0,0485 Grm. oder 10,4 pC. Wasser.

0,6660 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,1875 Grm. kohlensauren Kalk, entsprechend 15,8 pC. Kalk.

Die Formel $C_3H_3CaN_2O_4 + H_2O$ verlangt 16,5 pC. Kalk und 10,2 pC. Wasser.

Oxalursaurer Baryt. — Er läfst sich ähnlich wie das Kalksalz darstellen und krystallisirt ebenfalls in langen, oft kreuzweise durchwachsenen Nadeln. Er enthält ebenfalls 1 Molecul Krystallwasser, das nicht bei 100°, aber vollständig bei 130° entweicht.

1 Theil des krystallisirten Salzes löst sich in 633 Th. Wasser von 9° und in 55 Th. kochendem Wasser.

Die oxalursauren Erdalkalisalze geben mit Barytwasser in der Kälte einen flockigen Niederschlag (basisches Salz?),

der sich in Essigsäure leicht löst; bei gelindem Erwärmen verwandelt sich der Niederschlag in krystallinische oxalsaure Salze und ist hiernach in Essigsäure unlöslich geworden.

Ueber die Verwandlungen des Benzoëanhydrids durch Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoffgas;

von *S. Mosling.*

Die Anhydride der einatomigen Säuren spalten sich bekanntlich durch Einwirkung des Wassers und geben zwei Molecule Säurehydrat, und in ähnlicher Weise verhalten sie sich gegen andere zum Typus Wasser gehörige Verbindungen. Auch die durch Zersetzung mit Ammoniak entstehenden Producte der Anhydride sind genau bekannt, während die Einwirkung des Chlorwasserstoffs noch nicht untersucht wurde. Ich habe daher auf Veranlassung und unter der Leitung des Hrn. Prof. Strecker einige Versuche in dieser Richtung angestellt.

1) Eine gewisse Menge Benzoëanhydrid wurde in einer mit Kugelvorlage versehenen Retorte in einem Strom trockenen Salzsäuregases gelinde erwärmt. Es sammelte sich bald im Retortenhals und in der Vorlage eine Menge krystallinischer Blättchen, die mit einer farblosen Flüssigkeit getränkt waren. Erstere ergaben sich bei näherer Untersuchung als Benzoësäure $C_7H_6O_2$, letztere hatte den characteristischen, angreifenden Geruch des Benzoylchlorids; mit Wasser versetzt verwandelte sie sich nach kurzer Zeit in Benzoësäure und Salzsäure; mit wässerigem Ammoniak behandelt schied sie Krystalle von Benzamid aus.

Diesen Versuchen zufolge läfst sich die Einwirkung der Salzsäure auf Benzoëanhydrid durch folgende Gleichung darstellen:

$$\underbrace{\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\Big|O}_{\text{Benzoë-anhydrid}} + \begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big| = \underbrace{\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\Big|O}_{\text{Benzoësäure}} + \underbrace{\begin{matrix}C_7H_5O\\Cl\end{matrix}\Big|}_{\text{Benzoyl-chlorid.}}$$

2) Eine andere Menge von Benzoëanhydrid wurde in einer Retorte in einem Strom von trockenem Schwefelwasserstoffgas erwärmt. Die Masse nahm bald eine braune Farbe an, während in der Vorlage farblose Krystalle mit einer gelben ölartigen Flüssigkeit gemengt sich ansammelten. Nach längerer Einwirkung wurde der Rückstand in der Retorte mit Spiritus behandelt, wodurch eine braungelbe, übelriechende Lösung und ein bedeutender, halbverkohlter Rückstand erhalten wurde. Nach mehreren vergeblichen Versuchen, bestimmt characterisirte Stoffe aus der alkoholischen Lösung abzusondern, aus denen nur hervorging, dafs Benzoësäure einen Bestandtheil derselben bildete, wurde der Versuch in etwas geänderter Weise wiederholt.

Die Retorte mit dem Anhydrid wurde im Chlorzinkbad auf 130° erwärmt und anhaltend trockenes Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Nach 20stündigem Einleiten von Schwefelwasserstoffgas war eine ziemlich ansehnliche Menge von Benzoësäure mit wenigen gelben Oeltropfen gemengt in die Vorlage sublimirt. Der beim Erkalten rasch erstarrende Inhalt der Retorte besafs nur eine schwach rosenrothe Färbung; beim Auskochen derselben mit Wasser schmolz er leicht und erstarrte beim Erkalten wieder. Beim Kochen mit Alkohol löste er sich schwierig und schied beim Erkalten farblose Krystalle in reichlicher Menge aus. Die Krystalle wurden durch Umkrystallisiren aus Spiritus und dann aus Schwefelkohlenstoff gereinigt. Die aus letzterer Flüssigkeit abgeschiedenen Krystalle enthielten jedoch eine kleine Menge

Schwefelkohlenstoff eingeschlossen, da sie beim Pulvern deutlich darnach rochen.

Die Analyse derselben ergab :

I. 0,2746 Grm. Substanz lieferten 0,6076 Grm. Kohlensäure und 0,0918 Grm. Wasser.

II. 0,2211 Grm. derselben gaben nach dem Verbrennen mit kohlensaurem Natron und Quecksilberoxyd 0,396 Grm. schwefelsauren Baryt.

Nach dem Umkrystallisiren desselben Präparates aus Weingeist gaben :

III. 0,2925 Grm. Substanz 0,6582 Grm. Kohlensäure und 0,101 Grm. Wasser.

Die Resultate führen zu der Formel C_7H_5OS oder $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}S_2$, wonach die Substanz als *Benzoylhypersulfid* bezeichnet werden kann.

	Berechnet		Gefunden I.	II.	III.
C_7	84	61,3	60,4	—	61,4
H_5	5	3,6	3,7	—	3,8
O	16	11,7	—	—	—
S	32	23,4	—	24,6	—
	137	100,0.			

Der Beimengung einer kleinen Menge von Schwefelkohlenstoff ist die geringe Abweichung der Resultate der beiden ersten Analysen zuzuschreiben.

Das Benzoylhypersulfid ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem Weingeist und auch in kochendem Alkohol nicht reichlich löslich. Leichter löst es sich in Aether, besonders reichlich aber in Schwefelkohlenstoff, selbst schon in der Kälte. Aus allen diesen Lösungen krystallisirt es leicht, aus Alkohol oder Aether in farblosen Schuppen, aus Schwefelkohlenstoff in etwas gröfseren sehr spröden Krystallen, deren Form sich nicht sicher bestimmen liefs. Es scheinen rhombische Säulen zu sein.

Kochende Salpetersäure zeigte keine Einwirkung darauf, so wenig wie kochende Kalilauge. Essigsaures Bleioxyd giebt in alkoholischer Lösung keinen Niederschlag. Eine alkoholische Lösung von Kalihydrat bewirkt dagegen Zersetzung; auf Zusatz von Schwefelsäure entwickelt sich Schwefelwasserstoff, während die Lösung durch ausgeschiedenen Schwefel milchig erscheint. Verdampft man zuerst den Alkohol der Lösung, übersättigt hierauf mit Schwefelsäure und schüttelt die wässerige Flüssigkeit mit Aether, so hinterläfst dieselbe beim Verdunsten an der Luft farblose Krystalle, die zwischen zwei Uhrgläsern leicht sublimiren und nichts als Benzoësäure sind. Alkoholisches Kali zerlegt also das Benzoylhypersulfid in benzoësaures Kali und Mehrfach-Schwefelkalium.

Das Benzoylhypersulfid schmilzt bei 123° und zersetzt sich schon wenige Grade darüber, indem es erst eine rosenrothe, später eine grünliche Farbe annimmt. Bei stärkerem Erhitzen färbt es sich immer dunkler und erstarrt hierauf nicht mehr beim Erkalten.

Was die Bildung des Benzoylhypersulfids betrifft, so läfst sie sich noch nicht mit Sicherheit erklären, da die gleichzeitig entstandene gelbe ölartige Flüssigkeit sich nicht rein und in gröfserer Menge gewinnen liefs.

Man könnte folgende Zersetzungsgleichung annehmen:

$$3\,\underbrace{\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O}_{\text{Benzoëanhydrid}} + 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S = 3\,\underbrace{\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O}_{\text{Benzoësäure}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}S_2}_{\text{Benzoylhypersulfid}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}}_{\text{Benzoylwasserstoff.}}$$

Der Benzoylwasserstoff wurde durch den Schwefelwasserstoff weiter verändert, unter Bildung der gelben Oeltropfen.

Das Benzoylhypersulfid ist das erste Glied einer neuen Reihe von Verbindungen der sauerstoffhaltigen Säureradicale und entspricht den von Brodie *) dargestellten Hyperoxyden des Benzoyls und Acetyls.

*) Diese Annalen CVIII, 79.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Geheimen Hofrathes Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

1. Untersuchungen über die Oenanthsäure und den Oenanthsäure-Aethyläther*); von *A. Fischer.*

Die Oenanthsäure, welche zuerst von Liebig und Pelouze (diese Annalen XIX, 241) in dem aus Weintrestern gewonnenen Fuselöle aufgefunden worden ist und deren Aethyläther als Ursache des allen Weinen eigenthümlichen Geruches angesehen wurde, ist zu wiederholten Malen Gegenstand der Untersuchung verschiedener Chemiker gewesen, ohne dafs jedoch ihre Constitution sicher festgestellt worden wäre. Nachdem Mulder (Poggendorff's Annalen XLI, 528 und diese Annalen XLV, 70) die von Liebig gefundene Formel $C_{14}H_{13}O_2$, HO bestätigt hatte, stellte Delffs (Poggendorff's Annalen LXXXIV, 505) die Behauptung auf, dafs die Oenanthsäure mit der Pelargonsäure identisch sei. Die Resultate, welche Liebig und Delffs bei der Untersuchung dieser Säure gefunden haben, finden sich in diesen Annalen LXXX, 290 in Kürze zusammengestellt, so dafs deren Wiederholung überflüssig erscheint. Der Freundlichkeit des Herrn Dr. Neubauer verdanke ich das seltene Material zu vorliegender Arbeit, das rohe Weinfuselöl, welches von Herrn Lichtenberger zu Hambach bei Neustadt an der Hardt fabrikmäfsig dargestellt wird.

*) Vgl. diese Annalen CXV, 247.

Das rohe Weinfuselöl war eine klare, durch Kupferoxyd grün gefärbte Flüssigkeit von scharfem Geschmacke und betäubendem Geruche. Der Destillation unterworfen begann es bei 220° C. zu sieden; die Temperatur blieb bei 246° kurze Zeit constant und erhöhte sich zuletzt bis auf 312°. Als Rückstand blieb ein beim Erkalten erstarrendes, von ausgeschiedenem Kupferoxyd gefärbtes Fett. Das Destillat wurde zur Darstellung des Oenanthäthers wiederholt mit kohlensaurem Natron geschüttelt, um die beigemengte Oenanthsäure zu entfernen, über Chlorcalcium entwässert und einer fractionirten Destillation unterworfen, welche, da der Oenanthäther sich in höherer Temperatur leicht gelb färbt, im Wasserstoffgasstrome vorgenommen wurde. Bei 230° C. begannen die ersten Tropfen überzugehen; die Temperatur blieb bei 246° kurze Zeit constant; es wurde die Vorlage gewechselt und das was bis 254° überging besonders aufgefangen. Den letzten Theil des Aethers, fast die Hälfte, erhielt ich bei 254 bis 308°; dieser war schwach gelblich gefärbt und von unangenehmem Geruche. Als Rückstand blieb eine kleine Menge einer braunen übelriechenden Flüssigkeit.

Die Analyse des zwischen 246 bis 254° übergegangenen Destillates gab folgendes Resultat :

0,2224 Grm. gaben 0,5955 CO_2 und 0,258 HO, entsprechend :

C	73,14
H	12,88
O	13,98
	100,00.

Diese Analyse differirt mit allen vorhandenen bedeutend und ist der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt so hoch, dafs man einen Aethyläther nicht wohl annehmen kann.

Von dem ersten, zwischen 230 bis 246° übergegangenen Destillate gaben :

I. 0,2098 Grm. 0,541 CO_2 und 0,2237 HO.
II. 0,2655 Grm. 0,6906 CO_2 und 0,2826 HO; entsprechend:

	I.	II.
C	70,39	70,93
H	11,84	11,86
O	17,77	17,21
	100,00	100,00.

Von dem zu der Analyse II. verwendeten Aether waren wenige Tropfen, welche möglicherweise Alkohol sein konnten, abdestillirt worden.

Diese Resultate sind im Wesentlichen übereinstimmend mit denen von Liebig und Delffs, wenn man erstere nach dem neueren Kohlenstoffäquivalent umrechnet, und entsprechen der Formel des Pelargonsäure-Aethyläthers $C_{22}H_{22}O_4$, welche 71,0 pC. C und 11,8 pC. H verlangt. Der Siedepunkt wurde übereinstimmend mit den früheren Untersuchungen bei 225° gefunden, erhöhte sich jedoch langsam auf 228°, während der Aether sich gelb färbte.

Da die bei verschiedenen Temperaturen übergegangenen Portionen des rohen Oenanthäthers eine so verschiedene procentische Zusammensetzung zeigten und sich deutlich sogar durch den Geruch unterschieden, wäre es gewagt gewesen, aus den erhaltenen Resultaten auf die Reinheit des untersuchten Productes zu schliefsen und dasselbe wirklich für Pelargonsäure-Aethyläther anzusehen. Es ist nicht wohl anzunehmen, dafs bei der Gährung des Weines nur eine einzige fette Säure auftreten sollte, und Delffs vermuthete schon, dafs in dem Weinfuselöle Caprinäther enthalten sei.

Da mir von den durch Zersetzung des rohen Oenanthäthers mittelst Barythydrats erhaltenen fetten Säuren bedeutende Mengen zur Disposition standen, welche in der Fabrik des Herrn Lichtenberger dargestellt worden waren, so konnte ich dieses Gemisch nach dem Principe der partiellen

Fällung leicht auf verschiedene, der Reihe der fetten Säuren angehörige Säuren untersuchen. Das rohe Säuregemisch stellte eine schwach gelb gefärbte schmierige, unangenehm fettartig riechende Masse dar. 30 Grm. davon wurden in Alkohol gelöst, mit Natron möglichst neutralisirt und so viel einer concentrirten Lösung von essigsaurem Baryt zugesetzt, dafs ungefähr ein Zehntel der Säure ausgefällt wurde. Durch vorläufige Annahme des Atomgewichts der Pelargonsäure konnte die Menge des essigsauren Baryts annähernd berechnet werden. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt, ausgewaschen, die Flüssigkeit von Neuem mit derselben Menge Barytlösung versetzt und so fortgefahren, bis kein Niederschlag mehr entstand. Ich erhielt auf diese Weise neun Fällungen und aus dem letzten Filtrate beim Eindampfen Krystalle eines Barytsalzes, welche ebenfalls untersucht wurden. Die Niederschläge wurden in kochendem Wasser gelöst, durch Umkrystallisiren gereinigt und über Schwefelsäure getrocknet; bei 100° gaben sie sämmtlich kein Wasser ab. Die ersten Niederschläge waren in Wasser, selbst in siedendem, sehr schwer löslich, die letzten bedeutend leichter. Bei der Analyse derselben erhielt ich folgende Resultate:

1.	0,765	Grm.	Barytsalz	gaben	0,3255	$BaOSO_3$	=	31,768	pC. BaO
2.	0,9205	„	„	„	0,448	„	=	31,97	„ „
3.	1,198	„	„	„	0,5765	„	=	31,61	„ „
4.	0,792	„	„	„	0,382	„	=	31,68	„ „
5.	0,905	„	„	„	0,4365	„	=	31,68	„ „
6.	0,6595	„	„	„	0,319	„	=	31,77	„ „
7.	0,924	„	„	„	0,4965	„	=	35,29	„ „
8.	1,531	„	„	„	0,8395	„	=	36,02	„ „
9.	0,595	„	„	„	0,3275	„	=	36,15	„ „
10.	1,478	„	„	„	0,821	„	=	36,49	„ „

Aus diesen Resultaten geht hervor, dafs zwei verschiedene Säuren im Weinfuselöl enthalten sind. Keines der Barytsalze zeigt die Zusammensetzung des pelargonsauren Baryts, dessen Formel 33,95 pC. Baryt verlangt. Nach der

von Liebig für die Oenanthsäure aufgestellten Formel würde das Barytsalz 40,5 pC. Baryt enthalten müssen. Das aus 1 bis 6 berechnete Mittel = 31,73 pC. BaO entspricht vielmehr dem caprinsauren Baryt, welcher 31,94 pC. BaO verlangt, das aus 8 bis 10 = 36,22 pC. dem caprylsauren Baryt, welcher 36,19 pC. BaO enthält. — Die Trennung der beiden fetten Säuren geschah durch die Trennung ihrer Barytsalze auf folgende Weise : die ganze Menge der vorhandenen Säure wurde in Alkohol gelöst, durch Natron neutralisirt und so viel essigsaurer Baryt hinzugefügt, dafs die gröfsere Hälfte der Säure ausgefällt wurde. Dieser Niederschlag, welcher nur das schwerlösliche Barytsalz enthalten konnte, wurde durch Coliren von der Flüssigkeit getrennt und öfters ausgewaschen. Das Filtrat wurde so lange mit essigsaurem Baryt versetzt, als ein Niederschlag entstand, welcher nun alles leichtlösliche Barytsalz neben schwerlöslichem enthalten mufste. Die von demselben abgelaufene Flüssigkeit, welche beim Eindampfen bis auf die Hälfte noch reichliche Krystallisationen des leichtlöslichen Salzes gab, wurde auf fette Säuren von niedrigerem Atomgewicht untersucht.

Die Reindarstellung des schwerlöslichen Barytsalzes ist wegen seiner äufserst geringen Löslichkeit in Wasser eine sehr zeitraubende Arbeit. Der Niederschlag I. wurde mit sehr vielem Wasser anhaltend gekocht, nachdem er vorher mit Alkohol befeuchtet worden war, die Flüssigkeit kochend von dem Ungelösten durch Coliren getrennt und erkalten gelassen, wobei sich das Barytsalz in zarten Flocken auf der Oberfläche der Flüssigkeit und an den Wänden des Gefäfses ausschied. Es wurde auf einem Filter gesammelt, das Filtrat, welches nur Wenig gelöst enthielt, wieder mit dem ursprünglichen Niederschlage gekocht und erkalten gelassen. So wurde unter Ersetzung des verdampfenden Wassers fortgefahren, bis ich alles Barytsalz krystallisirt erhalten hatte, was

mehrere Tage in Anspruch nahm. Aus der Untersuchung dieses Salzes, sowie der aus demselben abgeschiedenen Säure geht mit Gewifsheit hervor, dafs das erhaltene Salz caprinsaurer Baryt war.

Caprinsäurehydrat. — Das Caprinsäurehydrat wurde aus dem caprinsauren Baryt durch Zersetzung desselben mit Salzsäure dargestellt, wobei es sich als ölige Schicht auf der Oberfläche abscheidet. Nach wiederholtem Waschen mit warmem Wasser wurde die Caprinsäure in Alkohol gelöst und die Lösung mit vielem Wasser versetzt. Nach einiger Zeit hatte sie sich in feinen Nadeln krystallisirt abgeschieden, welche über Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur getrocknet wurden. Die auf diese Weise erhaltene Caprinsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, krystallinisch, farblos, im geschmolzenen Zustande schwach gelblich gefärbt. In kaltem Wasser löst sie sich nicht, wenig in kochendem, leicht in Alkohol oder Aether. Sie hat im starren Zustande einen schwachen Schweifsgeruch, der beim Schmelzen mehr hervortritt. Sie schmilzt bei 29°,5 C., also schon bei Berührung mit der Hand, und erstarrt bei 28°. — Görgey, welcher die Caprinsäure aus Cocosnufsöl darstellte (diese Annalen LXVI, 290), fand ihren Schmelzpunkt übereinstimmend bei 30°, Rowney, welcher sie in grofser Menge aus dem Fuselöl der schottischen Brennereien gewann (diese Annalen LXXIX, 236), bei 27°,2. Im geschmolzenen Zustande, bei 37° C., hat sie ein spec. Gew. von 0,930. Sie siedet bei 264°, wobei sie sich gelblich färbt, und kann unzersetzt destillirt werden. Die Verbrennung des Caprinsäurehydrats bietet Schwierigkeiten, da dieser Körper gleichsam auf der Grenze der flüssigen und festen Körper steht. Sie gelang am besten mit chromsaurem Bleioxyd und saurem chromsaurem Kali, während die Verbrennungsröhre bis zur Hälfte dicht mit grobem Kupferoxyd angefüllt wurde.

1. 0,323 Grm. gaben 0,824 CO_2 und 0,3405 HO.
2. 0,310 Grm. gaben 0,7905 CO_2 und 0,3295 HO.

Diefs entspricht einer procentischen Zusammensetzung von :

		berechnet	gefunden	
C_{20}	120	69,76	69,57	69,54
H_{20}	20	11,62	11,71	11,80
O_4	32	18,62	18,72	18,66
	172	100,00	100,00	100,00.

Caprinsaurer Baryt. — Der caprinsaure Baryt wird leicht beim Kochen von Caprinsäure mit Aetzbaryt oder als Niederschlag erhalten, wenn man zu der in Alkohol gelösten neutralisirten Säure die Lösung eines Barytsalzes setzt. Er ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem sehr schwer löslich, so dafs er beim Erkalten der Lösung fast vollständig herausfällt. Er krystallisirt in blendend weifsen, sich talkartig anfühlenden fettglänzenden, sehr lockeren und leichten Blättchen. Im trocknen Zustande wird er von Wasser nicht benetzt, mufs defshalb, wenn man ihn in Lösung bringen will, vorher mit Alkohol befeuchtet werden. In kochendem Wasser backt er zusammen und bildet schmierige Klumpen, welche nur sehr schwer in Lösung zu bringen sind. Das wiederholt umkrystallisirte, bei 100° getrocknete Barytsalz gab bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd und saurem chromsaurem Kali folgende Resultate :

1. 0,353 Grm. gaben 0,6475 CO_2 und 0,349 HO.
2. 0,3405 „ „ 0,6275 CO_2 „ 0,2485 HO.

Beim Glühen gaben :

1. 0,553 Grm. 0,2285 $BaOCO_2$.
2. 0,3525 Grm. 0,145 $BaOCO_2$.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung :

		berechnet	gefunden	
C_{20}	120	50,08	50,26	50,02
H_{19}	19	7,93	8,12	7,83
O_3	24	10,02	9,67	10,07
BaO	76,59	31,96	31,95	32,08
	239,59	100,00	100,00	100,00

Caprinsaurer Kalk. — Der caprinsaure Kalk wird wie das Barytsalz dargestellt, welchem er in seinem Aussehen und in seinen Eigenschaften völlig gleicht, nur dafs er etwas leichter löslich ist.

1. 0,4008 Grm. gaben 0,0588 CaO = 14,58 pC. CaO.
2. 0,3645 Grm. gaben 0,0538 CaO = 14,75 pC. CaO.

Die Formel des caprinsauren Kalks verlangt 14,66 pC. CaO.

Caprinsäure-Aethyläther. — Der Caprinsäure-Aethyläther wurde zuerst von Rowney (diese Annalen LXXIX, 236) dargestellt, doch unvollständig beschrieben. Man erhält ihn leicht durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung des Caprinsäurehydrats. Er scheidet sich hierbei, leichter auf Zusatz von Wasser, auf der Oberfläche ab und wird auf die gewöhnliche Weise durch Schütteln mit kohlensaurem Natron und Entwässern über Chlorcalcium gereinigt. Bei der Rectification begann er bei 243° überzugehen; der Siedepunkt stieg fortwährend und als Rückstand in der Retorte blieb eine äufserst übelriechende braune Flüssigkeit. Der auf diese Weise erhaltene Caprinäther ist eine farblose Flüssigkeit von sehr angenehmem obstartigem Geruche. Er siedet bei 243 bis 245° C. und färbt sich in höherer Temperatur gelblich. Sein spec. Gew. wurde ganz übereinstimmend mit Rowney zu 0,862 gefunden.

1. 0,146 Grm. gaben 0,385 CO_2 und 0,162 HO.
2. 0,1215 Grm. gaben 0,321 CO_2 und 0,136 HO.

Entsprechend:

C_{24}	144	72,0	71,91	72,05
H_{24}	24	12,0	12,28	12,43
O_4	32	16,0	15,81	15,52
	200	100,0	100,00	100,00.

Der oben genannte zweite Niederschlag, welcher neben leicht löslichem Barytsalze noch caprinsauren Baryt enthielt, wurde zur Entfernung des letzteren in kochendem Wasser

gelöst; beim Erkalten der Flüssigkeit, sowie beim weiteren Eindampfen bis auf zwei Drittel fiel der caprinsaure Baryt vollständig heraus. Aus der Mutterlauge desselben erhielt ich ein Barytsalz, welches nach wiederholtem Umkrystallisiren sich als caprylsaurer Baryt auswies.

Caprylsäurehydrat. — Das Caprylsäurehydrat wurde aus dem caprylsauren Baryt dargestellt. Derselbe wurde durch Salzsäure zersetzt, die sich abscheidende Caprylsäure wiederholt mit Wasser gewaschen und destillirt. Man erhält sie auf diese Weise farblos, während eine dunkelbraune Flüssigkeit in der Retorte zurückbleibt.

Die Caprylsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, von saurem Geschmack und unangenehmem Geruche nach Schweifs, der beim Erwärmen stärker wird. Ihre Dämpfe reizen stark die Augen und Schleimhäute. Sie löst sich wenig in Wasser, in jedem Verhältnifs in Alkohol und Aether. Ihr spec. Gew. ist bei $18^0 = 0{,}901$; sie erstarrt bei 9^0 C. und fängt bei 13^0 wieder an zu schmelzen. Perrot fand den Erstarrungspunkt bei -3^0, den Schmelzpunkt bei $+5^0$, Fehling letzteren bei 14 bis 15^0.

0,2922 Grm. gaben 0,7145 CO_2 und 0,299 HO, entsprechend:

		berechnet	gefunden
C_{16}	96	66,66	66,69
H_{16}	16	11,11	11,36
O_4	32	22,23	21,95
	144	100,00	100,00.

Caprylsaurer Baryt krystallisirt aus heifser Lösung in fettglänzenden Blättchen und gleicht, bis auf seine gröfsere Löslichkeit in Wasser, völlig dem caprinsauren Baryt.

1. 0,565 Grm. gaben 0,2635 $BaOCO_2$.
2. 0,5765 Grm. gaben 0,268 $BaOCO_2$.
1. 0,3455 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd und saurem chromsaurem Kali verbrannt gaben 0,569 CO_2 und 0,221 HO.
2. 0,2772 Grm. gaben 0,462 CO_2 und 0,189 HO; entsprechend:

		berechnet	gefunden	
C_{16}	96	45,37	45,17	45,45
H_{15}	15	7,09	7,15	7,21
O_3	24	11,35	11,46	11,23
BaO	76,59	36,19	36,22	36,11
	211,59	100,00	100,00	100,00.

Die Mutterlauge, aus welcher der caprylsaure Baryt herauskrystallisirt war, enthielt neben essigsaurem Natron und überschüssig zugesetztem essigsaurem Baryt möglicherweise ein Salz einer der Reihe der fetten Säuren angehörigen Säure von niederem Atomgewicht. Nachdem der Baryt durch Schwefelsäure entfernt worden war, wurde die Lösung mit kohlensaurem Natron versetzt und stark eingedampft, wobei eine grofse Menge essigsaures Natron herauskrystallisirte, welche entfernt wurde. Die erhaltene Mutterlauge wurde mit Schwefelsäure versetzt und sämmtliche flüchtige Säuren abdestillirt. Das Destillat, welches noch viel Essigsäure enthielt, wurde mit kohlensaurem Natron zu zwei Drittel gesättigt und wiederum der Destillation unterworfen. Diese Operation mufste dreimal wiederholt werden, bis ich ein Destillat von saurer Reaction erhielt, welches nicht mehr nach Essigsäure roch. Dieses mit Barythydrat gesättigt und eingedampft gab eine kleine Menge eines krystallisirten Barytsalzes, welches beim Zersetzen mit Schwefelsäure neben dem charácteristischen Schweifsgeruch der Caprylsäure einen stark an Buttersäure erinnernden Geruch verbreitete; doch war die Menge desselben zu gering, um damit weitere Untersuchungen anstellen zu können.

Ich glaube demnach in vorstehender Arbeit nachgewiesen zu haben, dafs die unter dem Namen Oenanthsäure von Liebig und Mulder beschriebene, von Delffs für identisch mit Pelargonsäure erachtete, im Weinfuselöl vorkommende Säure ein Gemisch von Caprinsäure und Caprylsäure ist, von denen erstere in überwiegender Menge vorhanden ist.

2. Verhalten des Chlorkalks bei nach und nach erfolgender Behandlung mit Wasser, nebst Bemerkungen in Betreff seiner Constitution.

Im festen Chlorkalke nehmen viele Chemiker ein *Gemenge* von unterchlorigsaurem Kalk mit Chlorcalcium und Kalkhydrat, andere eine *Verbindung* der beiden Salze, gemengt mit Kalkhydrat, an, während Millon den Chlorkalk als $Ca\begin{cases}O\\Cl\end{cases}$, gemengt mit Kalkhydrat, glaubte betrachten zu können. — Das Verhalten des Chlorkalks beim fortgesetzten Behandeln mit kleineren Wassermengen schien geeignet, in dieser Frage einiges Licht zu geben. Ich ersuchte daher Herrn F. Rose aus Lippstadt, in der genannten Beziehung eine Reihe von Versuchen anzustellen, und es löste derselbe die Aufgabe mit eben so viel Ausdauer als Sorgfalt und Geschick.

Ich theile im Folgenden zuerst die Art mit, wie die Untersuchung ausgeführt wurde, sodann die Resultate, welche sie lieferte, und endlich die Schlüsse, welche sich aus diesen ziehen lassen.

1) Der zur Untersuchung verwandte Chlorkalk war frisch und aus der Mitte eines 5 Centner enthaltenden Fasses genommen. Er enthielt, nach Bunsen's Methode geprüft, im Mittel dreier gut übereinstimmender Versuche 16,25 pC. unterchlorige Säure, entsprechend 26,52 pC. wirksamen Chlors nach gewöhnlicher Bezeichnungsweise. — Zur Bestimmung des gesammten Chlors wurde eine abgewogene Menge Chlorkalk zunächst mit Wasser und Ammoniak andauernd erwärmt. Nachdem so die unterchlorige Säure vollständig zerstört war, säuerte man mit Salpetersäure schwach an, stumpfte den Ueberschufs mit kohlensaurem Natron vorsichtig ab und bestimmte das Chlor unter Anwendung von chromsaurem Kali mit Zehntel-Normal-Silberlösung.

0,247 Grm. erforderten 20,6 CC., entsprechend 29,57 pC. gesammtem Chlor. Durch Abziehen des in der unterchlorigen Säure enthaltenen Chlors von der gesammten Chlormenge liefs sich das an Calcium gebundene Chlor ermitteln. — Der Kalk wurde mit oxalsaurem Ammon gefällt. In zwei Bestimmungen erhielt man 46,35 und 46,40, im Mittel 46,37 pC.

Aus diesen Zahlen berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung :

		Aequivalente
Unterchlorigsaurer Kalk	26,72	1,00
Chlorcalcium	25,51	1,23
Kalk	23,05	2,20
Gebundenes Wasser und Feuchtigkeit .	24,72	
	100,00,	

welche man zur Gewinnung einer besseren Uebersicht auch so darstellen kann :

		Aequivalente
Unterchlorigsaurer Kalk	26,72	1,00
Chlorcalcium, zum unterchlorigsaurem Kalk im Verhältnifs 1 Aeq. : 1 Aeq. stehend	20,72	1,00
Chlorcalcium, überschüssiges	4,79	0,23
Kalkhydrat (CaO, HO)	30,46	2,20
Weiteres gebundenes Wasser u. Feuchtigkeit	17,31	
	100,00.	

Die Richtigkeit dieser Zusammensetzung wurde auf folgende Weise controlirt :

0,5352 Grm. Chlorkalk brachte man in einen Kolben, fügte 15 CC. Normal-Salzsäure hinzu und kochte gelinde, während durch ein mehrere Fufs langes, schief aufwärts gerichtetes Glasrohr das Entweichen von Salzsäure verhindert wurde. Nachdem alles Chlor ausgetrieben war, titrirte man mit Normalnatronlauge zurück und gebrauchte 6,6 CC., somit waren 15 — 6,6 = 8,4 Salzsäure gebunden oder zersetzt. Ein zweiter Versuch lieferte fast genau dasselbe Resultat. 100 Grm. Chlorkalk hätten somit 1569 CC. Normal-Salzsäure, entsprechend 57,206 Chlorwasserstoff, gebunden oder zerstört.

Es entsprechen nun :

a.	Die in dem Chlorkalke vorhandene, aus 26,72 CaO, ClO und 20,72 CaCl bestehenden 47,44 pC. normalen ätzkalkfreien Chlorkalkes wasserfreiem Chlorwasserstoff denn (CaO, ClO + CaCl) + 2 Aeq. ClH = 2 CaCl + 2 HO + 2 Cl.	27,24
b.	Die 23,05 Kalk (oder 30,46 Kalkhydrat)	30,01
		57,25

welche Zahl mit der direct gefundenen (57,206) fast vollkommen gleich ist. Der den 4,79 Chlorcalcium der obigen Zusammenstellung entsprechende Kalk hatte somit keine Salzsäure in Anspruch genommen, woraus folgt, dafs das genannte Chlorcalcium als, im Hinblick auf den vorhandenen unterchlorigsauren Kalk, überschüssiges Chlorcalcium zugegen war.

2) Da es sich bei vorläufigen Versuchen herausgestellt hatte, dafs der Chlorkalk auf einem Filter sich nicht auswaschen liefs, indem sich die Poren des letzteren sehr bald verstopften, verfuhr man zur allmäligen Extraction desselben mit Wasser auf folgende Weise :

50 Grm. wurden mit etwa 80 CC. Wasser zu einem dünnen Brei angerieben und dieser auf ein faltiges Filter gebracht. Das in der Reibschale Anhaftende entfernte man möglichst mit einem Hornspatel; Nachspülwasser wurde nicht angewandt. Bei den zwei angestellten Versuchsreihen ergaben sich ungefähr 20 CC. Filtrat. — Nach vollständigem Abtropfen wurde das Filter aus dem Trichter genommen, auf einer Glasplatte ausgebreitet und das darauf Befindliche mit dem Hornspatel und durch Abspritzen in die (ausgewaschene) Reibschale gebracht. Nachdem es wieder mit Wasser angerieben war, brachte man es auf ein neues faltiges Filter. Bei beiden Versuchsreihen ergaben sich jetzt etwa 30 CC. Filtrat. Nach dem Ablaufen verfuhr man wieder wie oben. Dieses dritte Filtrat betrug wenig mehr als 100 CC. Vom vierten

Abreiben erhielt man etwa 120, vom fünften 150, vom sechsten und siebenten etwas mehr, vom achten über 200, vom neunten und (nur bei der ersten Versuchsreihe) zehnten über 300 CC. — Genaues Nachmessen der Filtrate zum Behufe einer Vergleichung der Summe ihrer Gehalte mit dem des verwandten Chlorkalks war zwecklos, da jedesmal in der Reibschale und auf den Filtern kleine Quantitäten hängen blieben und verloren gingen. Defshalb wurden auch nur annähernd gleiche Mengen Wasser zu den gleichen Filtratnummern beider Versuchsreihen verwandt.

Um Zersetzung der erhaltenen Lösungen beim Stehen an der Luft zu vermeiden, versäumte man nie, die Filtrate unmittelbar nach dem Abtropfen zu analysiren. Die unterchlorige Säure wurde bei den Filtraten 1 bis 8 inclusive mit Penot'scher Lösung, von der 1000 CC. 3,1776 Grm. Chlor oder 1,9473 Grm. unterchloriger Säure entsprachen, bestimmt, bei den sehr verdünnten Filtraten 9 und 10 dagegen nach der Bunsen'schen Methode, — die gesammte Menge des Chlors bestimmte man so, wie es oben bei der Analyse des Chlorkalks angegeben worden ist. Der mit Wasser erschöpfte Rückstand wurde schliefslich mit 100 CC. Wasser zu einer gleichmäfsigen Milch angerieben und auch diese in beschriebener Weise auf unterchlorige Säure und Gesammtchlor geprüft.

3) Die Resultate der so ausgeführten Analysen sind im Folgenden zusammengestellt.

Versuchsreihe I.

100 Theile der Auszüge enthalten:

Filtrat	unterchlorige Säure	der unterchlorigen Säure entsprechendes wirksames Chlor (43,46 : 70,92)	gesammtes Chlor
1.	2,7598	4,5043	12,4464
2.	3,1785	5,1875	7,4820
3.	2,2487	3,6701	3,5016
4.	0,9735	1,5888	1,4272
5.	0,2842	0,4639	0,4219

Filtrat	unterchlorige Säure	der unterchlorigen Säure entsprechendes wirksames Chlor (43,46 : 70,92)	gesammtes Chlor
6.	0,0973	0,1588	0,1560
7.	0,0366	0,0597	0,0610
8.	0,0078	0,0127	
9.	0,0036	0,0060	0,0073
10.	0,0023	0,0038	0,0047
Aufgeschlämmter Rückstand . .	0,0845	0,1379	0,0895

Versuchsreihe II.

Filtrat	unterchlorige Säure	der unterchlorigen Säure entsprechendes wirksames Chlor	gesammtes Chlor
1.	2,8426	4,6393	13,3152
2.	3,1541	5,1477	7,5707
3.	2,8523	4,6551	4,5566
4.	1,6744	2,7327	2,5708
5.	0,8664	1,4140	1,3208
6.	0,3348	0,5465	0,4964
7.	0,1255	0,2049	0,1861
8.	0,0365	0,0596	0,0532
9.	0,0107	0,0175	0,0213
Aufgeschlämmter Rückstand . .	0,0915	0,1494	0,0922

4) **Berechnet man nun die unterchlorige Säure auf unterchlorigsauren Kalk, zieht das darin enthaltene Chlor von dem Gesammtchlor ab und berechnet aus dem Reste des Chlors die Mengen des in den Filtraten enthaltenen Chlorcalciums, so erhält man folgende Resultate :**

Versuchsreihe I.

100 Theile der Auszüge enthalten :

Filtrat	unterchlorigsauren Kalk	Chlorcalcium	auf 1 Aeq. CaO, ClO kommen somit Aeq. CaCl
1.	4,5871	15,9437	4,5279
2.	5,2254	7,6451	1,8851
3.	3,6968	2,6064	0,9084
4.	1,6004	0,9897	0,7968
5.	0,4672	0,2971	0,8193

Filtrat	unterchlorigsauren Kalk	Chlorcalcium	auf 1 Aeq. CaO, ClO kommen somit Aeq. CaCl
6.	0,1600	0,1198	0,9647
7.	0,0602	0,0487	1,0422
8.	0,0128	—	—
9.	0,0060	0,0067	1,4319
10.	0,0039	0,0043	1,4521
Rückstand	0,1389	0,0321	0,2981
		Versuchsreihe II.	
1.	4,6732	17,1971	4,7416
2.	5,1853	7,8152	1,9420
3.	4,6892	3,4862	0,9579
4.	2,7527	1,8838	0,8818
5.	1,4243	0,9599	0,8684
6.	0,5504	0,3489	0,8168
7.	0,2064	0,1309	0,8170
8.	0,0600	0,0366	0,7856
9.	0,0176	0,0196	1,4355
Rückstand	0,1505	0,0273	0,2341

5) Aus diesen Thatsachen ergeben sich nun folgende Schlüsse :

a. Die bei dem ersten Anreiben der 50 Grm. Chlorkalk mit Wasser verwandte, etwa 80 CC. Wasser betragende Wassermenge genügte vollkommen, um alles vorhandene Chlorcalcium (12,75 Grm.) zu lösen. Die ablaufenden 20 CC. Filtrat enthielten davon 3,2 Grm., die mechanisch zurückgehaltene Chlorcalciumlösung (etwa 60 CC.) enthielt den Rest, somit 9,55 Grm. — Beim zweiten Anreiben wurden etwa 65 CC. Wasser zugesetzt; es entstand somit eine Flüssigkeit, welche in etwa 125 CC. 9,55 Chlorcalcium, also ungefähr einen Procentgehalt enthielt, wie ihn das Filtrat Nr. 2 wirklich zeigte. In derselben Weise erklärt sich nun auch der im Verhältnifs des weiter hinzugekommenen Wassers stets abnehmende Chlorcalciumgehalt der folgenden Filtrate.

b. Anders verhielt sich die Sache bei dem unterchlorigsauren Kalk. Dieser kam durch die beim ersten Abreiben angewandte Wassermenge offenbar nur unvollständig in Lö-

sung. Das Wasser war vom Chlorcalcium schon zu sehr in Anspruch genommen, auch genügte wohl dessen Menge überhaupt nicht (die Löslichkeit reinen unterchlorigsauren Kalks ist nicht bekannt). — Beim zweiten Abreiben trat das Chlorcalcium weniger hemmend auf, und da es an ungelöstem unterchlorigsaurem Kalk nicht fehlte, so mufste das Filtrat, wie diefs auch der Fall war, reicher an unterchlorigsaurem Kalk sein, als das erste. — Beim dritten Anreiben traf das Wasser noch immer auf ungelösten unterchlorigsauren Kalk, wie der noch hohe Gehalt des Filtrates Nr. *3* erweist, aber der unterchlorigsaure Kalk reichte zur Sättigung des Wassers nicht mehr hin, wie sich daraus ersehen läfst, dafs das Filtrat Nr. *3* ärmer war als das Filtrat Nr. *2*. — Da von Nro. *3* an aller unterchlorigsaure Kalk gelöst war, so nehmen nunmehr die Gehalte daran bei den weiteren Filtraten rasch ab.

c. Von der Abreibung Nr. *3* an war somit sowohl alles Chlorcalcium wie aller unterchlorigsaure Kalk gelöst, daher mufste auch das Verhältnifs zwischen Chlorcalcium und unterchlorigsaurem Kalk von da an sich gleich bleiben, was auch, von kleinen Abweichungen abgesehen, der Fall war.

d. Da sich nun aus den Gehalten der Filtrate, wie gezeigt worden, ergiebt, dafs das Chlorcalcium schon bei der ersten, der unterchlorigsaure Kalk aber erst bei der dritten Abreibung vollständig in Lösung kam, so ist man gezwungen anzunehmen, entweder dafs beide nur gemengt sind, oder aber, dafs sie eine durch Wasser sofort in Chlorcalcium und unterchlorigsauren Kalk zersetzbare Verbindung bilden.

e. Was das im Chlorkalk enthaltene Kalkhydrat betrifft, so halte ich dafür, dafs es mit dem Chlorcalcium zu basischem Chlorcalcium verbunden ist. Nur bei dieser Annahme erklärt es sich, wefshalb 4 Aeq. festes Kalkhydrat nur 2 Aeq. Chlor aufnehmen. Bei Einwirkung von Wasser zerfällt diese Verbindung, wie wir diefs auch an der krystallisirten Verbindung

3 CaO, CaCl + 16 aq. sehen, in sich lösendes Chlorcalcium und in Kalkhydrat.

f. Das ganze Verhalten des festen Chlorkalks erklärt sich somit aus der Annahme, dafs derselbe ein Gemenge sei von 1 Aeq. CaO, ClO mit 1 Aeq. basischem Chlorcalcium von der Formel CaCl, 2 CaO + 4 aq.

g. Das bei Wassereinwirkung aus dem basischen Chlorcalcium ausgeschiedene Kalkhydrat übt übrigens unverkennbar noch eine gewisse Kraft der Anziehung auf das Chlorcalcium wie auf den unterchlorigsauren Kalk aus. Dieselbe blieb sich bei den Abreibungen 3 bis 8 ziemlich gleich, von da an aber (also bei der Einwirkung gröfserer Wassermengen) liefs sie für das Chlorcalcium nach, während sie für den unterchlorigsauren Kalk fortbestand. So erklärt es sich, weshalb bei Nr. *9* und *10* auf 1 Aeq. unterchlorigsauren Kalk plötzlich 1,4 Aeq. Chlorcalcium auftreten, und weshalb im Rückstande der unterchlorigsaure Kalk zum Chlorcalcium in ganz anderem Verhältnisse auftrat, als im letzten Filtrate, nämlich in dem 1 Aeq. zu 0,26 Aeq.

h. Der zuletzt erwähnte Umstand erklärt es auch, warum man bei Chlorkalkprüfungen nur dann ein richtiges Resultat erhält, wenn man die durch Abreiben und Schütteln mit Wasser dargestellte gleichmäfsige Milch verwendet, während es etwas zu niedrig ausfällt, wenn man sich der durch Absitzen geklärten Lösung bedient, und etwas zu hoch, wenn man den abgesetzten dickeren Theil der Milch in Gebrauch nimmt.

R. Fresenius.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Kasan.

1. Ueber die Aethylmilchsäure;

von Dr. *A. Butlerow.*

Die Einwirkung des Alkoholnatriums auf Jodoform liefert bekanntlich unter anderen Producten Acrylsäure und die Säure $C_5H_{10}O_3$, welche ich vorläufig als *Valerolactinsäure* bezeichnet habe. Indem ich diese letztere beschrieb, habe ich zugleich darauf aufmerksam gemacht, dafs die Bildung derselben durch eine directe Vereinigung der Acrylsäure mit dem Alkohol erklärt werden könne : $C_3H_4O_2 + C_2H_6O = C_5H_{10}O_3$. — Die nachfolgenden Untersuchungen vergröfsern um ein Bedeutendes die Wahrscheinlichkeit einer solchen Voraussetzung und zeigen zugleich, dafs die sogenannte Valerolactinsäure nichts Anderes als *Aethylmilchsäure* ist, — identisch mit der, welche Wurtz durch die Einwirkung von Aetzkali auf Milchsäurediäthyläther erhalten hat. — Die interessante, von Lautemann beobachtete Umwandlung der Milchsäure bei der Einwirkung von Jodwasserstoff hat mir die Veranlassung zum Studium der Einwirkung dieses letzteren auf die bei der Reaction des Alkoholnatriums auf Jodoform entstehende Säure $C_5H_{10}O_3$ gegeben, und die von mir erhaltenen Resultate, indem sie die wahre Natur der Säure $C_5H_{10}O_3$ feststellen, zeigen zugleich die Richtigkeit der von Wurtz in Hinsicht der Aethylmilchsäure ausgesprochenen Voraussetzung. *) Denn obgleich durch Alkalien

*) Ann. chim. phys. [3] LIX, 174. [In dieser Abhandlung theilt Wurtz ausführlicher die Untersuchungen mit, deren Resultate nach vorläufigen Mittheilungen derselben schon in diesen Annalen

nicht spaltbar, scheidet sie bei der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure die in ihr enthaltene Aethylgruppe leicht als Jodäthyl aus.

Wird die Aethylmilchsäure (Valerolactinsäure) mit Wasser und Zweifachjodphosphor oder mit sehr concentrirter wässeriger Jodwasserstoffsäure (die Säure von mittlerer Concentration wirkt darauf bei 100° gar nicht ein) erhitzt, so scheidet sich bald Jodäthyl als schwere ölförmige Flüssigkeit aus. Durch vorsichtiges Destilliren wird dasselbe von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und durch Behandeln mit etwas Kalilauge, Waschen mit Wasser und Rectification rein

---

CVIII, 192 und CXII, 232 angegeben wurden, von weiteren Resultaten namentlich aber das die *Aethylmilchsäure* Betreffende. Diese Säure entsteht, unter Freiwerden von Alkohol, aus dem Milchsäure-Aether $\left.\begin{matrix}C_3H_4O\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2$ (diese Ann. CXII, 233) bei Kochen desselben mit concentrirter Kalilauge, entsprechend der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_3H_4O\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_3H_4O\\C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Neutralisirt man die durch längeres Kochen des Milchsäure-Aethers mit Kalilauge resultirende Flüssigkeit genau mit Schwefelsäure, dampft zur Trockne ein und zieht den Rückstand mit wasserfreiem Alkohol aus, so erhält man äthylmilchsaures Kali in Lösung. Durch Zusatz von Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, zu dieser Lösung, Abfiltriren des ausgeschiedenen schwefelsauren Kali's und Neutralisiren des Filtrats mit Kalkmilch, Abfiltriren des schwefelsauren Kalks und Concentriren des Filtrats wurde der äthylschwefelsaure Kalk in Form weifser Warzen erhalten; er ergab nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $C_5H_9CaO_5 = \left.\begin{matrix}C_3H_4O\\C_2H_5\\Ca\end{matrix}\right\}O_2$ (gefunden wurden 44,25 u. 43,23 pC. C, 6,82 u. 7,30 H und 14,40 Ca; es berechnen sich 43,79 pC. C, 6,56 H und 14,59 Ca). Dieses Kalksalz ist leichtlöslich in Wasser und scheidet sich aus der wässerigen Lösung in krystallinischen Krusten aus. Das Zinksalz ist nicht krystallisirbar, sondern seine Lösung trocknet zu einer gummiartigen Masse ein. *D. R.*]

erhalten. Man erkennt den Körper leicht als Jodäthyl nach seinem Siedepunkt und anderen Eigenschaften; zur weiteren Bestätigung seiner Natur habe ich ihn in Oxalsäureäther verwandelt und die Quantität des bei dieser Reaction sich bildenden Jodsilbers bestimmt. 1,2768 Grm. Substanz gaben 1,9410 Jodsilber. Diese Zahlen entsprechen in Procenten :

	Versuch	Theorie
J	82,15	81,41.

Wird nun die wässerige saure Flüssigkeit, von welcher das Jodäthyl abgeschieden ist, mit Alkali gesättigt und mit überschüssiger Weinsäure destillirt, so geht verdünnte Propionsäure über.

In der Voraussetzung, dafs diese letztere durch Reduction der zuerst entstandenen Milchsäure gebildet werde :

$$C_5H_{10}O_3 + HJ = C_3H_6O_3 + C_2H_5J$$

und : $C_5H_{10}O_3 + 3HJ = C_3H_6O_2 + C_2H_5J + H_2O + J_2$,

liefs ich die Substanzen in äquivalenten Mengen auf einander einwirken. Zwei Gemische, das erste aus 1 Aeq. Aethylmilchsäure und 1 Aeq. sehr concentrirter wässeriger Jodwasserstoffsäure, das zweite aus 1 Aeq. Aethylmilchsäure und 3 Aeq. Jodwasserstoffsäure, wurden in Glasröhren zugeschmolzen und einige Zeit im Wasserbade erhitzt. Die Zersetzung war bald vollständig. Die nach der Abscheidung des Jodäthyls erhaltenen sauren Flüssigkeiten wurden mit feingepulvertem Bleioxyd bis zur Entfärbung behandelt, filtrirt und durch Schwefelwasserstoff vom aufgelösten Blei befreit. Der Ueberschufs von Schwefelwasserstoff wurde durch Kochen entfernt. Die Flüssigkeit, welche von der Einwirkung der in gleicher Anzahl von Aequivalenten angewandten Substanzen abstammte, gab mit kohlensaurem Zink gesättigt und abgedampft eine reichliche Krystallisation von milchsaurem Zink. Dieses Salz verlor beim Trocknen im Wasserbade 17,48 pC.; die Formel $C_3H_6O_3 + 1\frac{1}{2}HO$ fordert 18,17 pC. Die zweite,

bei der Einwirkung von 1 Aeq. Aethylmilchsäure und 3 Aeq. Jodwasserstoffsäure erhaltene Flüssigkeit, wurde mit kohlensaurem Natron gesättigt und aus dem Natronsalze ein Silbersalz erhalten. Dieses letztere stellte propionsaures Silber vor und wurde bei der Krystallisation in Form kleiner weifser Krystallblättchen erhalten. Bei der Analyse beider Salze bekam ich folgende Resultate :

1. 0,2750 Zinksalz gaben 0,2978 Kohlensäure, 0,0995 Wasser und 0,0918 Zinkoxyd.
2. 0,2620 Silbersalz gaben 0,1867 Kohlensäure, 0,0590 Wasser und 0,1565 Silber.

Daraus ergiebt sich in Procenten :

		Versuch	Theorie
1.	C_6	29,52	29,56
	H_5	4,00	4,10
	Zn	26,69	26,89
	O_3	39,79	39,45
2.	C_6	19,42	19,88
	H_5	2,48	2,76
	Ag	59,73	59,66
	O_2	18,37	17,70

Um die Identität der bei der Einwirkung des Alkoholnatriums auf Jodoform sich bildenden Säure mit der Wurtz'schen Aethylmilchsäure zu beweisen, habe ich durch Behandeln des Silbersalzes mit Jodäthyl den Aether der ersteren erhalten und denselben mit dem nach der Methode von Wurtz bereiteten Milchsäure-Diäthyläther verglichen. Die beiden Aetherarten waren identisch : sie besafsen denselben Geruch und kochten bei derselben Temperatur. Weiter wurde der Wurtz'sche Milchsäure-Diäthyläther mit Aetzkalk und Wasser in einer zugeschmolzenen Glasröhre im Wasserbade erhitzt, der auf diese Weise entstandene äthylmilchsaure Kalk krystallisirt erhalten und dem von mir beschriebenen valerolactinsauren Kalke vollkommen ähnlich gefunden. Von anderer Seite wurde auch bestätigt, dafs das Zinksalz der aus Alkohol-

natrium und Jodoform bereiteten Säure ohne zu krystallisiren zu einer farblosen gummiartigen Masse austrocknet, wie es Wurtz für das äthylmilchsaure Zink beobachtet hat.

Enlich habe ich noch mit dem Kalksalze der nach der Methode von Wurtz erhaltenen Aethylmilchsäure ihr Silbersalz bereitet, und an demselben alle characteristischen Eigenschaften meines valerolactinsauren Silbers wiedergefunden. Beim Glühen gab das Silbersalz 48,22 pC. Silber, während die Theorie 48,00 pC. fordert.

Es ist wahrscheinlich, dafs die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure und ihrer Analoge ein einfaches und allgemeines Mittel zur Ausscheidung der den typischen (nicht den basischen) Wasserstoff ersetzenden Gruppen an die Hand giebt. Die Spaltung verschiedener Körper der organischen Natur (Glucoside u. s. w.) bei der Einwirkung der verdünnten Säuren gehört auch vielleicht bis zu einem gewissen Grade zu derselben Reihe von Erscheinungen. — Es ist auch zu bemerken, dafs die von Heintz erhaltenen Säuren sich ebenfalls ohne Zweifel durch die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure leicht in Glycolsäure und in die Jodüre ihrer respectiven Alkoholradicale spalten werden. Die Analogie dieser Säuren mit der Aethylmilchsäure würde auf diese Weise bewiesen sein.

Es scheint nicht unwahrscheinlich, wie es schon von Kolbe ausgesprochen worden ist*), dafs die Anissäure eigentlich Methyloxybenzoësäure (Oxymethylbenzoësäure von Kolbe) oder Methylsalicylsäure sei; ich hielt es daher für interessant, dieselbe der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure zu unterwerfen, und in der That hat Herr Const. Laitzeff, welcher diese Arbeit unternahm, dabei Jodmethyl erhalten. Seine Arbeit ist nur angefangen, sie scheint aber schon jetzt

*) Lehrb. d. organ. Chemie II, 135.

manchen Aufschlufs über die Natur der Anissäure, ihre Beziehung zum Gaultheriaöl und über die Beziehung des Anissäuremethyläthers zu dem von Cahours erhaltenen Dimethyläther der Salicylsäure zu versprechen.

2. Ueber das Acetylen;

von *M. Miasnikoff.*

Indem ich einige Versuche mit Bromvinyl machte, bin ich zur Entdeckung einer interessanten Entstehungsweise des neulich von Berthelot unter dem Namen Acetylen beschriebenen Kohlenwasserstoffes C_2H_2 geführt worden. Diese Entstehungsweise giebt zugleich ein leichtes Mittel, Acetylen zu bereiten.

Leitet man Dämpfe von rohem, auf gewöhnliche Art bereitetem Bromvinyl in eine abgekühlte ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silber, so scheidet sich ein anfangs gelbes, bald grau werdendes Pulver aus, und eine ölförmige ätherische Schicht sammelt sich unter der wässerigen Flüssigkeit. Diese Schicht ist Bromvinyl, das durch eine Destillation bei ungefähr 20° leicht abgeschieden werden kann. Wird nun dieses Bromvinyl in Dampfform wieder in die Silberlösung geleitet, so bildet es kein pulverförmiges Product mehr; werden aber seine Dämpfe erst durch heifse alkoholische Aetzkalilösung und dann in die Silberlösung geführt, so entsteht wieder das erwähnte Product, während in der Kalilauge Bromkalium abgeschieden wird. — Macht man den Versuch so, dafs die Dämpfe des Bromvinyls einige Male durch die heifse alkoholische Kalilösung hindurchstreichen, so verschwindet das Bromvinyl vollständig und das pulver-

förmige Product kann auf diese Weise in bedeutender Menge erhalten werden. Behandelt man das Chlorvinyl eben so, so kommt man zu demselben Resultate.

Die so erhaltene pulverförmige Substanz besitzt im trockenen Zustande die Eigenschaft, bei dem Erwärmen, auch durch Schlagen oder Reiben zu explodiren. Durch Berührung mit Chlor oder Chlorwasserstoffgas wird dieselbe auch augenblicklich zur Explosion gebracht. Mit wässeriger Chlorwasserstoffsäure übergossen liefert sie ein Gas, welches die Eigenschaft hat, angezündet mit einer sehr leuchtenden Flamme zu brennen, mit Silberauflösung wieder die explosive Verbindung zu geben, und mit Chlor in Berührung gebracht sogleich, sogar im zerstreuten Lichte, unter Kohleabscheidung zu detoniren. Dieses Gas ist Acetylen C_2H_2. Die Natur des erhaltenen Gases ist aufserdem durch folgende Analysen ermittelt worden :

	in CC.	beobachtet	Temperatur	Barometerhöhe
1.	Luftvolumen (trocken)	17,4	14°	772,2^{mm}
	Nach Zusatz des Gases	18,4	14°	769,3
	Nach d. Explosion und Trocknen	17,2	14°	766,5
	Nach Absorption der Kohlensäure . . .	15,2	14°	775,3
2.	Luftvolumen mit Gas (trocken)	19,4	16°	776,7
	Nach d. Explosion und Trocknen	18,0	13°	778,3
	Nach Absorption der Kohlensäure . . .	16,4	14°	776,0
3.	Luftvolumen mit Gas (trocken)	24,7	15°	770,0
	Nach d. Explosion und Trocknen	23,2	15°	770,0
	Nach Absorption der Kohlensäure . . .	21,4	16°	769,3

Aus diesen Versuchen berechnet man :

Auf 0° und 760,0^{mm} Barometerhöhe reducirt:

	Gas	Verminderung durch Explosion und Trocknen	Kohlensäure
1.	0,9 CC.	1,2	1,8
2.	—	1,1	1,7
3.	—	1,45	1,8.

Die Theorie erfordert für 0,9 CC. Acetylengas 1,35 CC. Volumverminderung durch Explosion und 1,8 CC. Kohlensäure.

Da ich die Silberverbindung zur Bereitung des Acetylengases mit wässeriger Chlorwasserstoffsäure behandelte, so benutzte ich natürlich diese Gelegenheit, um die Quantität des enthaltenen Silbers in Form von Chlorsilber zu bestimmen, und bekam folgende Resultate:

	1.	2.	3.	4.	5.
Ag	88,22	88,30	87,22	89,05	86,41.

Enthält die Verbindung keinen Sauerstoff, so entsprechen diese Zahlen am besten der Formel $C_2H_2Ag_2$, die 89,25 pC. Silber fordert. Bei der Einwirkung der concentrirten Salpetersäure liefert die detonirende Silberverbindung unter gewissen Umständen einen krystallinischen Körper. In dieser Richtung glaube ich meine Arbeit besonders verfolgen zu müssen.

Aus dem Obengenannten ist klar, dafs die Bildung des Acetylens unter den beschriebenen Umständen auf einer einfachen Spaltung beruht:

$$C_2H_4Br_2 = C_2H_2 + 2\,HBr, \text{ oder } C_2H_3Br = C_2H_2 + HBr.$$

Es ist zugleich sehr wahrscheinlich, dafs durch analoge Reactionen auch einige andere dem Aetylen homologe Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} werden erhalten werden können. Einige Versuche in dieser Hinsicht sind von Herrn W. Morkownikoff unternommen: vom Brompropylen $C_3H_6Br_2$ ausgehend hat er bereits eine besondere, von der Acetylenver-

bindung verschiedene, bei dem Erhitzen aber auch explodirende Silberverbindung erhalten. Bei der Einwirkung der wässerigen Chlorwasserstoffsäure liefert dieselbe ein Gas, welches *Allylen* C_3H_4 zu sein scheint.

Kasan, den $\frac{\text{28. December 1860.}}{\text{9. Januar 1861.}}$

Beiträge zur Kenntnifs der Gasabsorptionsgesetze;

von *Th. H. Sims.* *)

(Hierzu Fig. 1 bis 10 auf Tafel II.)

Das Boyle'sche Gesetz hat bekanntlich nur eine beschränkte Gültigkeit. Nicht nur bedeutende Unterschiede im Druck bringen Abweichungen hervor, sondern auch ein Gas, das bei einer bestimmten Temperatur innerhalb gewisser Grenzen des Druckes diesem Gesetze folgt, thut dieſs nicht mehr innerhalb dieser Druckgrenzen bei einer anderen Temperatur. So hat Regnault gezeigt **), dafs Kohlensäure bei 100° und bei Druckhöhen, kleiner als eine Atmosphäre, sich dem Gesetze gemäfs verhält, dagegen bei 0° entschieden davon abweicht.

Hiernach lag die Vermuthung nahe, dafs auch bei dem Henry-Dalton'schen Gesetze, wonach die Menge des von einer Flüssigkeit gelösten Gases dem Drucke proportional sei,

---

*) Inaugural-Dissertation für Dalton Scholarship in Owens College, Manchester 1860.

**) Regnault, experiences pour déterminer . . . . p. 148.

ähnliche von der Temperatur abhängige Abweichungen auftreten möchten.

Gase, die sehr löslich in Wasser sind, folgen diesem Gesetze bekanntlich nicht, wie diefs Roscoe*) vom Chlorgasgemische mit Kohlensäure und Wasserstoff nachwies, und wie kürzlich Roscoe und Dittmar**) es bei Ammoniak und Chlorwasserstoff bei sehr verschiedenen direct gemessenen Druckhöhen zeigten. Diese Versuche liefsen unentschieden, ob diese Abweichungen nur von der chemischen Natur des Gases und der Absorptionsflüssigkeit, oder auch von der Temperatur abhängig sind.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist, zu zeigen, wie sich die Löslichkeit gewisser Gase in Wasser bei verschiedenen Temperaturen und beträchtlichen Druckunterschieden verhält.

I. Schweflige Säure in Wasser.

Schönfeldt hat schon die Löslichkeit der schwefligen Säure in Wasser von verschiedener Temperatur bei gewöhnlichem Luftdrucke bestimmt.***) Aus seinen Versuchen mit gemischten Gasen zog er den Schlufs, dafs bei Temperaturen über 10° die schweflige Säure dem Absorptionsgesetz folge. Ich beschlofs, um die Richtigkeit dieses Schlusses zu untersuchen, meine Versuche unter direct gemessenen Druckhöhen anzustellen.

Mein Apparat war dem von Roscoe und Dittmar angewandten ähnlich; die Menge der gelösten Säure wurde mit einer Jodlösung bestimmt, deren Titer direct mit einem genau bekannten Gewichte wasserfreier flüssiger schwefliger

*) Diese Annalen XCV, 357.

**) Diese Annalen CXII, 327.

***) Diese Annalen XCV, 1.

Säure bestimmt wurde. In die langhalsige Röhre (Fig. 1) wurden 1 bis 2 Gramm der Säure gebracht, die Röhre zugeschmolzen und gewogen. Man öffnete dann den Hals unter ausgekochtem Wasser, während man die Kugel in eine Kältemischung tauchte. Durch Entfernung aus der Kältemischung destillirte die Säure ins Wasser und das Wasser stieg dann in die Röhre, worauf man den Hals abschnitt und beide Röhren vollkommen auswusch und die gehörig verdünnte Lösung mit Jodlösung titrirte.

Folgende Tafeln enthalten das Gewicht in Grammen der schwefligen Säure, die von 1 CC. Jodlösung oxydirt wurde :

Lösung 1 :		Lösung 2 :	
1.	0,001212	1.	0,001200
2.	0,001211	2.	0,001208
3.	0,001216	3.	0,001204
4.	0,001211	4.	0,001210
		5.	0,001210
		6.	0,001200
Mittel	0,001212	Mittel	0,001205.

Als Gasquelle für die Versuche diente flüssige schweflige Säure. Das aus Schwefelsäure und Kupfer entwickelte Gas wurde gut gewaschen und in eine unten zugeschmolzene, weite, mit langem Halse versehene Röhre von ungefähr 15 CC. Inhalt geleitet, welche durch eine Kältemischung stark abgekühlt war. War die Röhre beinahe gefüllt, so wurde der Hals umgebogen und zugeschmolzen (Fig. 2). Jede Röhre enthielt eine für einen Versuch hinreichende Menge.

Der Hals der Röhre hatte denselben Durchmesser, wie der des zur Absorption dienenden Kugelapparates (Fig. 3), welche direct verbunden wurden. Die Art der Verbindung richtete sich nach der Art des Versuches.

Für Versuche bei gewöhnlichem Luftdrucke wurde die zugeschmolzene Spitze abgeschnitten, während die Röhre in eine Kältemischung tauchte, und dann mit dem Kugelapparat

mittelst einer doppelten Lage von Blattcaoutchouc luftdicht verbunden. Der Kugelapparat tauchte in ein grofses Wasserbad, dessen Temperatur genau constant erhalten wurde. Das angewandte Thermometer war mit einem Normalthermometer von dem Observatorium zu Kew genau verglichen worden.

Brachte man die Röhre mit schwefliger Säure aus der Kältemischung, so verdampfte die Säure bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch und wurde vom Wasser in der Kugelröhre absorbirt. Wenn die Flüssigkeit gesättigt war, so liefs man das Gas noch 20 Minuten länger durchstreichen, so dafs die Flüssigkeit genau die Temperatur des constanten Wasserbades annahm. Die Caoutchoucverbindung wurde dann mit einer Schraubenklemme fest verschlossen, der Apparat in eine Kältemischung gebracht und die ausgezogenen Enden zugeschmolzen. Der Barometerstand wurde jetzt abgelesen und der Apparat mit den ausgezogenen Enden gewogen, unter Beobachtung der Temperatur im Kasten der Wage und des Barometerstandes zur Zeit der Wägung. Man zerbrach den Kugelapparat unter Wasser, verdünnte auf ein gewisses Volumen und bestimmte die schweflige Säure in einem aliquoten Theile. Folgendes Beispiel mag die Weise der Berechnung zeigen :

Gewicht des leeren Kugelapparates	21,0399 Grm.
Capacität von c bis d	18,38 CC.
Barometerstand beim Zuschmelzen	$746{,}9^{mm}$
Temperatur des Wasserbades	20^0
Gewicht des Apparates mit Säure	24,3800 Grm.
Barometerstand bei der Wägung der Kugel mit Säure	$748{,}2^{mm}$
Temperatur der Wage	$14{,}5^0$
Tension des Wasserdampfes bei 20^0	$17{,}4^{mm}$

Der Inhalt des Apparates wurde zu 1 Liter verdünnt; 100 CC. dieser Lösung erforderten 28,1 CC. Jodlösung, von welcher 1 CC. 0,001212 Grm. SO_2 oxydirte.

1000 CC. SO_2 wiegen bei 0° und 760^{mm} Barometerstand	2,8606	Grm.
1000 CC. Luft wiegen bei 0° und 760^{mm} Barometerstand	1,294	Grm.

Hiernach ist :

Das Gewicht der im Apparat enthaltenen schwefl. Säure	0,3406	Grm.
Gewicht der vom Apparat verdrängten Luft	0,022	Grm.
Gewicht des Wassers u. der schwefligen Säure im Apparat	3,3401	Grm.
Gewicht des Inhaltes und der verdrängten Luft . . .	3,3621	Grm.

Nimmt man diefs als den Rauminhalt der Flüssigkeit in CC., so ist der des schwefligsauren Gases im Apparat bei 20° und (746,9 — 17,4) = 729,5^{mm} Quecksilberdruck = 14,86 CC. und dessen Gewicht = 0,0382 Grm. Die gelöste Säure wiegt daher 0,3024 Grm. und 1 Grm. Wasser löst daher bei 20° und 729,5^{mm} Quecksilberdruck 0,1002 Grm. schweflige Säure, deren Volumen bei 760^{mm} gleich 35,0 CC. ist. Wenn die absorbirte Gasmenge direct proportional dem Drucke wäre, so würde hiernach bei 20° und 760^{mm} Druck 1 Grm. Wasser 0,1043 Grm. oder 36,47 CC. schweflige Säure lösen.

Zu den Versuchen bei Druckhöhen gröfser als eine Atmosphäre wurde das eine Ende des Kugelapparates mit der Röhre ebenso durch Blattcaoutchouc verbunden, so dafs zwischen den Röhrenenden ein freier Raum blieb, das Ganze wurde dann mittelst dünnen Kupfer- und Bleibleches und Kupferdrahtes und schliefslich einer Schraubenklemme (Fig. 4, *g*) gut verwahrt. Das andere Ende wurde ebenso mit der Röhre *e* des bürettenförmigen Apparates (Fig. 4, *c*) verbunden, die weite in Millimeter getheilte und zwei Meter lange Röhre (*d*) wurde bis zur verlangten Höhe mit Quecksilber gefüllt. Der so hergerichtete Apparat zeigte sich bis zu drei Atmosphären ganz luftdicht und der Kugelapparat konnte sehr leicht durch Zusammenschrauben der Schraubenklemme luftdicht abgeschlossen werden. Beim Anfange des Versuches wurde in die weite Röhre etwas Quecksilber gebracht, um den Luftzutritt abzuschliefsen; war durch die schweflige Säure alle Luft ausgetrieben, so wurde nach und nach Quecksilber ein-

gegossen, bis der verlangte Druck erreicht war. Vermittelst der Schraubenklemme wurde dann die Verbindung zwischen dem Kugelapparat und der Röhre mit schwefliger Säure geschlossen, der Kugelapparat mit einer Kältemischung umgeben, bis der Quecksilberstand in *e* höher als in *d* war und dann bei *a* zugeschmolzen. Indem man nun die Kältemischung durch Zusatz von Wasser langsam erwärmte, bis sie 2 bis 3° über der verlangten Temperatur war, wurde ein Theil der schwefligen Säure ausgetrieben und strömte durch die Quecksilbersäule hindurch weg. Wenn die Gasausströmung aufhörte, so wurde der Kugelapparat in das Wasserbad von constanter Temperatur gebracht, wodurch natürlich etwas freie schweflige Säure wieder absorbirt wurde und das Quecksilber in *e* etwas stieg; war die Höhe der Quecksilbersäule 20 bis 30 Minuten lang constant geblieben, so wurde die Quecksilberhöhe gemessen, der Kugelapparat mit der Schraubenklemme bei *b* geschlossen, in eine Kältemischung gebracht und nach einiger Zeit an der ausgezogenen Stelle zugeschmolzen, und es wurde dann mit der Bestimmung gerade so verfahren, wie oben angeführt.

Um bei Druckhöhen kleiner als eine Atmosphäre zu arbeiten, wurde folgendermafsen verfahren :

Anstatt des Kugelapparates dienten Kugelröhren (Fig. 5) von 10 bis 30 CC. Inhalt, in welche 5 bis 15 Grm. ausgekochtes Wasser gebracht wurden, das man mit schwefliger Säure sättigte, bei einer Temperatur ein wenig höher, als die, bei der sich das feste Hydrat bildet, das zwischen 3 bis 5° schmilzt. Die Kugelröhre wurde, nachdem die Flüssigkeit gesättigt war, mittelst Blattcaoutchouc und Kupferdraht mit dem Apparat (Fig. 6) verbunden. Dieser Verschlufs war innerhalb mit einer starken Platinspirale versehen. Die lange, etwas weitere Röhre des Apparates (Fig. 6) war in Milli-

meter getheilt und tauchte in Quecksilber; dieselbe wurde vor Beginn des Versuches mit schwefliger Säure gefüllt.

Man erwärmte die Flüssigkeit in der Kugel langsam und trieb so alle noch im Apparate enthaltene Luft aus. Je nach dem erforderlichen Drucke trieb man mehr oder weniger Gas aus und brachte die Kugel ins constante Wasserbad, wodurch das Quecksilber wegen Abnahme der Temperatur in der getheilten Röhre stieg.

Blieb die Höhe der Quecksilbersäule constant, was bald der Fall war, wenn man die Kugel im Wasserbade hin und her bewegte, so wurde eine Viertelstunde gewartet, die Höhe der Säule genau gemessen, der Apparat mit der Schraubenklemme verschlossen und wie oben verfahren.

Nach diesen Methoden wurde eine Reihe von Bestimmungen ausgeführt bei 7, 20, 39,8 und 50° C., bei Druckhöhen, die von wenigen Millimetern bis beinahe 3 Atmosphären stiegen.

Folgende Tabellen geben die Ergebnisse dieser Versuche. P ist der partielle Druck (d. h. totaler Druck minus Tension des Wasserdampfes bei der gegebenen Temperatur), G drückt das Gewicht von SO_2 aus, das in einem Gramm Wasser bei P Druck gelöst ist, und V ist das Volum von G Grammen schwefliger Säure bei 0° und 760^{mm}.

Für jede Temperatur sind zwei Tabellen gegeben; die erste enthält die direct gefundenen Werthe.

Columne II. giebt das Gewicht von SO_2 enthalten in 1 Grm. Wasser unter dem Drucke P.

Aus diesen Zahlen wurden die der III. Columne berechnet, welche angeben, wie viel Gas in einem Gramm Wasser bei 760^{mm} Quecksilberdruck enthalten sein müfste, wenn die Absorption dem Drucke proportional wäre.

Columne IV und V entsprechen II und III und enthalten die aus graphischer Interpolation abgeleiteten Werthe.

Die zweite Tabelle giebt eine ausführliche Reihe interpolirter Werthe. Die Bedeutung der einzelnen Columnen ergiebt sich leicht von selbst.

Löslichkeit der schwefligen Säure in Wasser von 7° C.

I.

I	II	III	IV	V
P	Beobachtet		Berechnet	
	G bei P	G bei 760	G bei P	G bei 760
27,0	0,010	0,273	0,010	0,273
49,8	0,015	0,224	0,015	0,224
89,6	0,025	0,208	0,025	0,208
133,7	0,035	0,196	0,035	0,199
239,0	0,059	0,189	0,059	0,189
741,8	0,173	0,177	0,172	0,177
757,1	0,174	0,174	0,176	0,176
770,8	0,178	0,176	0,179	0,176
986,3	0,228	0,175	0,226	0,174
1291,0	0,293	0,172	0,293	0,172

Löslichkeit der schwefligen Säure in Wasser von 7° C.

II.

I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V
P	G bei P	G b. 760	V bei P	V b. 760	P	G bei P	G b. 760	V bei P	V b. 760
30	0,010	0,263	3,634	92,06	400	0,096	0,182	33,51	63,65
40	0,013	0,242	4,451	84,55	450	0,107	0,181	37,44	63,25
50	0,015	0,223	5,129	77,95	500	0,118	0,180	41,42	62,94
60	0,017	0,218	6,024	76,28	550	0,130	0,179	45,31	62,60
70	0,020	0,213	6,868	74,55	600	0,141	0,178	49,20	62,32
80	0,022	0,210	7,743	73,55	650	0,152	0,178	53,10	62,09
90	0,025	0,208	8,598	72,62	700	0,163	0,177	56,98	61,86
100	0,027	0,205	9,421	71,60	750	0,174	0,176	60,88	61,69
120	0,032	0,201	11,09	70,20	760	0,176	0,176	61,65	61,65
140	0,036	0,197	12,71	69,00	800	0,185	0,176	64,74	61,50
160	0,041	0,195	14,34	68,15	850	0,196	0,175	68,57	61,30
180	0,046	0,193	15,97	67,40	900	0,207	0,175	72,41	61,15
200	0,050	0,191	17,59	66,83	950	0,218	0,175	76,25	61,00
220	0,055	0,190	19,19	66,30	1000	0,229	0,174	80,01	60,88
240	0,059	0,188	20,79	65,84	1050	0,240	0,174	83,97	60,77
260	0,064	0,187	22,40	65,44	1100	0,251	0,174	87,80	60,65
280	0,069	0,186	23,99	65,10	1200	0,273	0,173	95,45	60,45
300	0,073	0,185	25,59	64,81	1300	0,295	0,172	103,00	60,25
350	0,085	0,184	29,55	64,16					

Löslichkeit der schwefligen Säure in Wasser von 20° C.

I.

I	II	III	IV	V
P	Beobachtet		Berechnet	
	G bei P	G bei 760	G bei P	G bei 760
32,4	0,006	0,148	0,006	0,148
50,1	0,009	0,138	0,009	0,138
65,0	0,011	0,133	0,011	0,133
77,3	0,013	0,127	0,013	0,129
78,4	0,013	0,129	0,013	0,129
82,2	0,014	0,126	0,014	0,126
121,8	0,020	0,113	0,019	0,121
291,0	0,043	0,111	0,043	0,117
446,6	0,064	0,109	0,064	0,108
658,2	0,094	0,108	0,091	0,105
728,9	0,100	0,104	0,100	0,104
729,5	0,100	0,104	0,100	0,104
730,8	0,100	0,104	0,100	0,104
1570,0	0,218	0,105	0,214	0,104
1911,0	0,260	0,104	0,260	0,104

Löslichkeit der schwefligen Säure in Wasser von 20° C.

II.

I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V
P	G bei P	G b. 760	V bei P	V b. 760	P	G bei P	G b. 760	V bei P	V b. 760
40	0,007	0,143	2,637	50,09	300	0,044	0,111	15,34	38,87
50	0,009	0,138	3,171	48,20	350	0,050	0,110	17,66	38,35
60	0,011	0,135	3,718	47,10	400	0,059	0,109	20,56	38,10
70	0,012	0,131	4,205	45,64	450	0,064	0,108	22,37	37,77
80	0,013	0,127	4,663	44,30	500	0,071	0,107	24,67	37,50
90	0,015	0,125	5,169	43,65	550	0,077	0,106	26,93	37,20
100	0,016	0,124	5,692	43,25	600	0,083	0,105	29,14	36,90
120	0,019	0,121	6,683	42,33	650	0,090	0,105	31,39	36,70
140	0,022	0,119	7,690	41,75	700	0,096	0,105	33,62	36,50
160	0,025	0,118	8,666	41,17	750	0,103	0,104	35,94	36,43
180	0,028	0,117	9,652	40,75	760	0,104	0,104	36,43	36,43
200	0,030	0,116	10,62	40,35	800	0,110	0,104	38,32	36,40
220	0,033	0,115	11,59	40,03	1000	0,137	0,104	47,85	36,37
240	0,036	0,114	12,54	39,70	1300	0,178	0,104	62,10	36,31
260	0,038	0,112	13,45	39,30	1600	0,218	0,104	76,35	36,27
280	0,041	0,112	14,41	39,10	1900	0,259	0,104	90,53	36,21

Löslichkeit der schwefligen Säure in Wasser von 39°,8 C.

I.

I	II	III	IV	V
P	Beobachtet		Berechnet	
	G bei P	G bei 760	G bei P	G bei 760
205,9	0,017	0,062	0,017	0,062
293,1	0,023	0,060	0,023	0,061
696,0	0,054	0,059	0,054	0,059
697,6	0,054	0,059	0,054	0,059
701,6	0,053	0,055	0,053	0,059
1565,0	0,116	0,056	0,118	0,057
2021,0	0,150	0,056	0,150	0,057

Löslichkeit der schwefligen Säure in Wasser von 39°,8 C.

II.

I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V
P	G bei P	G b. 760	V bei P	V b. 760	P	G bei P	G b. 760	V bei P	V b. 760
200	0,016	0,062	5,675	21,57	760	0,059	0,059	20,50	20,50
300	0,024	0,061	8,368	21,20	800	0,062	0,059	21,58	20,50
400	0,031	0,060	11,03	20,95	1000	0,077	0,058	26,84	20,40
500	0,039	0,059	13,67	20,77	1500	0,113	0,057	39,65	20,09
600	0,047	0,059	16,29	20,64	2000	0,149	0,057	52,11	19,80

Löslichkeit der schwefligen Säure in Wasser von 50° C.

I.

I	II	III	IV	V
P	Beobachtet		Berechnet	
	G bei P	G bei 760	G bei P	G bei 760
191,5	0,011	0,011	0,045	0,045
664,0	0,039	0,039	0,045	0,045
1961,0	0,115	0,120	0,045	0,044

Löslichkeit der schwefligen Säure in Wasser von 50° C.
II.

I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V
P	G bei P	G b. 760	V bei P	V b. 760	P	G bei P	G b. 760	V bei P	V b. 760
200	0,012	0,045	4,156	15,97	800	0,047	0,045	16,43	15,60
400	0,024	0,045	8,275	15,72	1000	0,059	0,045	20,51	15,59
600	0,035	0,045	12,36	15,65	1500	0,088	0,044	30,73	15,57
760	0,045	0,045	15,62	15,62	2000	0,112	0,044	39,07	15,55

Das Verhalten der schwefligen Säure zu Wasser verschiedener Temperaturen ist durch die Curven (Fig. 7) graphisch dargestellt; die Druckhöhen sind als Abscissen und die Zahlen der Columne III als Ordinaten aufgetragen.

Diese Tabellen und ihre graphische Darstellung zeigen, dafs je höher die Temperatur ist, desto mehr die Löslichkeit der schwefligen Säure in Wasser dem Dalton'schen Gesetze gemäfs sich verhält, so dafs man im Allgemeinen sagen kann: bei Temperaturen über 40° folgt die Löslichkeit der schwefligen Säure in Wasser dem Henry-Dalton'schen Gesetze.

In folgender Tabelle sind enthalten die aus der graphischen Darstellung entnommenen Werthe für die Gewichtsmenge schwefliger Säure, die von 1 Gramm Wasser bei dem partiellen Druck von 760^{mm} und bei verschiedenen Temperaturen gelöst wird. Fig. 8 ist die graphische Darstellung derselben.

Löslichkeit der schwefligen Säure in Wasser von verschiedener Temperatur unter 760^{mm} Quecksilberdruck.

I	II	III	I	II	III
T°	G	V	T°	G	V
8°	0,168	58,7	30°	0,078	27,3
10°	0,154	53,9	32°	0,073	25,7
12°	0,142	49,6	34°	0,069	24,3
14°	0,130	45,6	36°	0,065	22,8
16°	0,121	42,2	38°	0,062	21,6
18°	0,112	39,3	40°	0,058	20,4
20°	0,104	36,4	42°	0,055	19,3
22°	0,098	34,2	44°	0,053	18,4
24°	0,092	32,3	46°	0,050	17,4
26°	0,087	30,5	48°	0,047	16,4
28°	0,083	28,9	50°	0,045	15,6

Diese Zahlen stimmen nicht genau mit den von Schönfeldt gefundenen überein. Die Verschiedenheit der Methoden sowohl, als Schönfeldt's Nichtberücksichtigung der Tension des Wasserdampfes und seine unter Annahme der Richtigkeit des Dalton'schen Gesetzes angebrachten Correctionen, erklären diese Nichtübereinstimmung hinlänglich.

Bestimmung der Tension der schwefligen Säure.

Die Methode, die für Bestimmung der Absorption bei höherem Drucke angewendet wurde, führte zur folgenden einfachen Bestimmungsmethode für die Tension der schwefligen Säure. Eine Röhre mit flüssiger schwefliger Säure wurde an die Röhre e (Fig. 4) angeschmolzen und dann wie oben angegeben die Luft durch schweflige Säure verdrängt und die weite Röhre d mit Quecksilber gefüllt. Die Röhre mit schwefliger Säure wurde in das Wasserbad von verlangter constanter Temperatur gebracht, und wenn die Quecksilberhöhen constant blieben, dieselben, sowie der Barometerstand abgelesen. Nachdem die nöthigen Correctionen für die Reduction der Quecksilbersäule auf 0° gemacht worden, erhielt man die Tension aus der Summe des Barometerstandes und der Höhe der Quecksilbersäule im Apparate. Folgende Tabelle giebt die Ergebnisse zweier Versuchsreihen; die mit * versehenen sind directe Beobachtungen, die anderen sind durch graphische Interpolation gefunden.

Tension der schwefligen Säure.

Temp. in °C.	Tension			Temp. in °C.	Tension		
	I	II	III		I	II	III
* 0°	1162,1	1162,2	1165,1	*8	1596,0		
1	1209,0			*9	1655,4	1656,7	
2	1254,0			* 10	1724,5	1720,3	1719,5
* 3	1310,4	1309,7		* 11	1790,8	1791,0	
4	1364,0			12	1862,0		
* 5	1421,0	1421,8	1421,1	* 13	1926,8	1930,1	
6	1473,0			14	2003,0		
* 7	1531,4	1535,0		* 15	2067,7	2072,3	2064,9

Seitdem diese Versuche angestellt wurden, hat Regnault*) eine Reihe Tensionsbestimmungen der schwefligen Säure veröffentlicht. Die von ihm gefundenen Werthe sind in III aufgeführt; die nahe Uebereinstimmung mit den meinigen giebt einen Beweis für die Genauigkeit meiner Methode.

II. Ammoniak in Wasser.

Roscoe und Dittmar**) haben nachgewiesen, dafs Ammoniak bei 0° sich nicht dem Dalton'schen Gesetze gemäfs verhält; da aber dieselben keine Versuche bei höheren Temperaturen angestellt haben, so beschlofs ich, das Verhalten dieses Gases bei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen; ich wählte die Temperaturen 20, 40 und 100°. Einige bei 0° angestellte Bestimmungen stimmten ganz mit den von Roscoe und Dittmar gefundenen überein, wefshalb ich mich der von ihnen gefundenen Werthe bediente.

Bei gewöhnlichem und bei vermindertem Luftdrucke wurde ganz wie bei der schwefligen Säure verfahren.

Als Gasquelle diente ein Gemisch von gleichen Gewichten Kalkhydrat und Salmiak; das durch Erhitzen entwickelte Gas strich durch eine Reihe mit Wasser gefüllter Kugeln. Um unter verstärktem Luftdrucke zu experimentiren, wurde das Wasser im Kugelapparat *C* (Fig. 4) mit Ammoniak bei — 20° gesättigt, und nach dem Zuschmelzen des einen Endes wie bei der schwefligen Säure verfahren. Die Bestimmung des absorbirten Gases wurde in der von Roscoe und Dittmar angegebenen Weise ausgeführt. Die folgende

*) Compt. rend. L, 1063 (11. Juni 1860).

**) Diese Annalen CXII, 349.

Tabelle enthält die Ergebnisse dieser Versuche; die Bezeichnung ist dieselbe wie bei den vorhergehenden Tabellen; die besternten Zahlen sind aus Roscoe und Dittmar's Abhandlung entnommen.

Löslichkeit des Ammoniaks in Wasser.

I.

P	0° C.		P	20° C.	
	G bei P	G bei 760		G bei P	G bei 760
I	II	III	I	II	III
20,7	0,084	3,101	45,5	0,100	1,666
* 97,0	0,274	2,147	206,1	0,263	0,871
* 241,0	0,463	1,460	735,4	0,508	0,525
* 452,0	0,652	1,096	1525,0	0,811	0,404
749,6	0,888	0,900	2076,0	1,018	0,373
757,7	0,900	0,903			
* 1963,0	2,137	0,827			

P	40° C.		P	100° C.	
	G bei P	G bei 760		G bei P	G bei 760
I	II	III	I	II	III
75,8	0,050	0,497	688,4	0,067	0,074
184,3	0,112	0,461	1078,0	0,104	0,073
701,1	0,322	0,349	1419,0	0,135	0,073
1599,0	0,522	0,248			
2129,0	0,599	0,241			

Die folgende Tabelle giebt eine vollständige Reihe durch graphische Interpolation gefundener Werthe.

Löslichkeit des Ammoniaks in Wasser.

II.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
P	0° C.		20° C.		40° C.		100° C.	
	G bei P	G b. 760	G bei P	G b. 760	G bei P	G b. 760	G bei P	G b. 760
20	0,082	3,113						
30	0,117	2,960						
40	0,148	2,820						
60	0,199	2,522	0,119	1,513				
80	0,240	2,280	0,141	1,337	0,052	0,497		
100	0,280	2,127	0,158	1,200	0,064	0,490		
120	0,316	2,000	0,173	1,095	0,076	0,483		
140	0,346	1,880	0,187	1,017	0,088	0,476		
160	0,375	1,780	0,202	0,962	0,099	0,470		
180	0,398	1,684	0,217	0,918	0,109	0,462		
200	0,421	1,598	0,232	0,881	0,120	0,455		
250	0,472	1,434	0,266	0,810	0,145	0,440		
300	0,519	1,315	0,296	0,750	0,168	0,426		
350	0,563	1,223	0,325	0,705	0,191	0,414		
400	0,606	1,152	0,353	0,670	0,211	0,402		
450	0,650	1,100	0,378	0,638	0,232	0,392		
500	0,692	1,052	0,403	0,612	0,251	0,382		
550	0,732	1,012	0,425	0,587	0,269	0,372		
600	0,770	0,975	0,447	0,566	0,287	0,363		
650	0,809	0,946	0,470	0,550	0,304	0,355		
700	0,850	0,923	0,492	0,534	0,320	0,347	0,068	0,074
750	0,891	0,903	0,514	0,521	0,335	0,339	0,073	0,074
760	0,899	0,899	0,518	0,518	0,338	0,338	0,074	0,074
800	0,937	0,888	0,535	0,508	0,349	0,332	0,078	0,074
850	0,980	0,876	0,556	0,497	0,363	0,325	0,083	0,074
900	1,029	0,869	0,574	0,485	0,378	0,319	0,088	0,074
950	1,077	0,862	0,594	0,475	0,391	0,313	0,092	0,073
1000	1,126	0,855	0,613	0,466	0,404	0,307	0,096	0,073
1050	1,177	0,852	0,632	0,457	0,414	0,300	0,101	0,073
1100	1,230	0,850	0,651	0,450	0,425	0,294	0,106	0,073
1150	1,283	0,848	0,669	0,442	0,434	0,287	0,110	0,073
1200	1,336	0,846	0,685	0,433	0,445	0,282	0,115	0,073
1250	1,388	0,844	0,704	0,428	0,454	0,276	0,120	0,073
1300	1,442	0,843	0,722	0,422	0,463	0,271	0,125	0,073
1350	1,496	0,842	0,741	0,417	0,472	0,266	0,130	0,073
1400	1,549	0,841	0,761	0,413	0,479	0,260	0,135	0,073
1450	1,603	0,840	0,780	0,409	0,486	0,255		
1500	1,656	0,839	0,801	0,406	0,493	0,250		
1600	1,758	0,835	0,842	0,400	0,511	0,242		
1700	1,861	0,832	0,881	0,394	0,530	0,237		
1800	1,966	0,830	0,919	0,388	0,547	0,231		
1900	2,070	0,828	0,955	0,382	0,565	0,226		
2000			0,992	0,377	0,579	0,220		
2100					0,594	0,215		

Die nächste Tabelle enthält die Gewichtsmenge Ammoniak, die von 1 Gramm Wasser bei Temperaturen von 0 bis 100° unter einem partiellen Druck von 760^{mm} gelöst wird; diese Werthe sind vermittelst graphischer Interpolation aus den Angaben der vorhergehenden Tabelle abgeleitet.

Löslichkeit des Ammoniaks in Wasser bei verschiedenen Temperaturen bei einem Quecksilberdrucke von 760^{mm}.

I	II	I	II
0° C.	0,899	52° C.	0,274
2	0,853	54	0,265
4	0,809	56	0,256
6	0,765	58	0,247
8	0,724	60	0,238
10	0,684	62	0,229
12	0,646	64	0,220
14	0,611	66	0,211
16	0,578	68	0,202
18	0,546	70	0,194
20	0,518	72	0,186
22	0,490	74	0,178
24	0,467	76	0,170
26	0,446	78	0,162
28	0,426	80	0,154
30	0,408	82	0,146
32	0,393	84	0,138
34	0,378	86	0,130
36	0,363	88	0,122
38	0,350	90	0,114
40	0,338	92	0,106
42	0,326	94	0,098
44	0,315	96	0,090
46	0,304	98	0,082
48	0,294	100	0,074
50	0,284		

Je höher die Temperatur, desto mehr nähert sich das Verhalten der Löslichkeit des Ammoniaks in Wasser dem Henry-Dalton'schen Gesetze, aber entspricht erst bei 100° genau demselben. Fig. 9 ist die graphische Darstellung der gefundenen Resultate; die Curven zeigen die Beziehungen zwischen dem Druck und den in Tabelle II (Columne III, V, VII und IX) aufgeführten, unter Annahme der Richtigkeit

des Dalton'schen Gesetzes auf 760^{mm} Quecksilberdruck berechneten Werthe. Fig. 10 zeigt die Curve für Absorption des Ammoniaks in Wasser zwischen 0 und 100^{0} bei 760^{mm} Quecksilberdruck.

Diese Untersuchung wurde im Laboratorium in Owens College ausgeführt.

Manchester, im October 1860.

Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen; nach *G. Kirchhoff* und *R. Bunsen.*

Einer Mittheilung Bunsen's über zwei neu entdeckte Alkalimetalle, welche eins der nächsten Hefte dieser Annalen bringen wird, lassen wir hier einen Auszug aus der 1860 von Kirchhoff und Bunsen veröffentlichten Abhandlung*) über chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen vorausgehen, da durch solche Beobachtungen die Existenz der beiden neuen Metalle erkannt worden ist.

Es gründet sich diese Analyse auf die Eigenschaft mancher Substanzen, in eine Flamme gebracht in dem Spectrum derselben gewisse helle Linien hervortreten zu lassen. Diese Linien zeigen sich um so deutlicher, je höher die Temperatur und je geringer die eigene Leuchtkraft der Flamme ist. Vorzugsweise geeignet zu Versuchen über die jenen Substanzen eigenthümlichen hellen Linien ist die Bunsen'sche Gaslampe.

*) Pogg. Ann. CX, 161.

Der zu der Beobachtung der Spectrallinien von Kirchhoff und Bunsen beschriebene Apparat hat die Einrichtung, welche Fig. 11 auf Tafel II erläutert. *A* ist ein innen geschwärzter, auf drei Füfsen ruhender Kasten, dessen Boden trapezförmig ist; die beiden unter einem Winkel von etwa 58° zu einander geneigten Seitenwände tragen die beiden kleinen Fernrohre *B* und *C*. Die Ocularlinsen des ersteren sind entfernt und ersetzt durch eine Platte, in der ein aus zwei Messingschneiden gebildeter Spalt sich befindet, der in den Brennpunkt der Objectivlinse gestellt ist. Vor dem Spalt steht die Lampe *D* so, dafs der Saum ihrer Flamme von der Axe des Rohres *B* getroffen wird. Etwas unterhalb der Stelle, wo die Axe den Saum trifft, läuft in denselben das zu einem kleinen Oehr gebogene Ende eines sehr feinen Platindrahtes, der von dem Träger *E* gehalten wird; diesem Oehr ist eine Perle der zu untersuchenden, vorher entwässerten Chlorverbindung angeschmolzen. Zwischen den Objectiven der Fernrohre *B* und *C* steht ein Hohlprisma *F* von 60° brechendem Winkel, das mit Schwefelkohlenstoff angefüllt ist. Das Prisma ruht auf einer Messingplatte, die um eine verticale Axe drehbar ist. Diese Axe trägt an ihrem unteren Ende den Spiegel *G* und darüber den Arm *H*, der als Handhabe dient, um das Prisma und den Spiegel zu drehen. Gegen den Spiegel ist ein kleines Fernrohr gerichtet, welches dem hindurchblickenden Auge das Spiegelbild einer in geringer Entfernung aufgestellten horizontalen Scale zeigt. Durch Drehung des Prisma's kann man das ganze Spectrum der Flamme bei dem Verticalfaden des Fernrohrs *C* vorbeiführen und jede Stelle des Spectrums mit diesem Faden zur Deckung bringen. Einer jeden Stelle des Spectrums entspricht eine an der Scale zu machende Ablesung. Ist das Spectrum sehr lichtschwach, so wird der Faden des Fernrohrs *C* beleuchtet mit Hülfe einer Linse, die einen Theil

der von einer Lampe ausgehenden Strahlen durch eine kleine Oeffnung wirft, die in der Ocularröhre des Fernrohrs *C* seitlich angebracht ist.

Tafel III zeigt die Spectren, welche die Bunsen'sche Gasflamme giebt, wenn die so rein als möglich dargestellten Chlorverbindungen von Kalium, Natrium, Lithium, Strontium, Calcium, Baryum und des einen der neu entdeckten Metalle, des Cäsiums, in ihr verflüchtigt werden. Das Sonnenspectrum ist, um die Orientirung zu erleichtern, beigefügt. Durch Vergleichung dieser Spectren mit denjenigen, welche die Bromide, Jodide, Oxydhydrate, die schwefelsauren und kohlensauren Salze der entsprechenden Metalle geben, und zwar in verschiedenen Flammen (den Flammen des Schwefels, des Schwefelkohlenstoffs, des wasserhaltigen Alkohols, der nicht leuchtenden Flamme des Leuchtgases, den Flammen des Kohlenoxydgases, des Wasserstoffgases und des Knallgases), wurde festgestellt: dafs die Verschiedenheit der Verbindungen, in denen die Metalle angewendet wurden, die Mannichfaltigkeit der chemischen Processe in den einzelnen Flammen und der ungeheure Temperaturunterschied dieser letzteren keinen Einfluſs auf die Lage der den einzelnen Metallen entsprechenden Spectrallinien ausübt. Es zeigte sich, dafs dieselbe Metallverbindung in einer der verschiedenen Flammen ein um so intensiveres Spectrum giebt, je höher die Temperatur der Flamme ist; von den Verbindungen des nämlichen Metalls liefert in einer und derselben Flamme diejenige die gröfsere Lichtstärke, welcher eine gröfsere Flüchtigkeit zukommt.

Um noch einen weiteren Beleg dafür zu erhalten, dafs jedes der genannten Metalle immer dieselben hellen Linien in dem Spectrum hervortreten läfst, wurden die auf Tafe III dargestellten Spectren mit denjenigen verglichen, welche ein electrischer Funken gewährt, der zwischen Electroden, die aus jenen Metallen bestehen, überspringt. Kleine Stücke

der verschiedenen Metalle wurden an feine Platindrähte gebunden und diese so, dafs jene Stücke 1 bis 2^{mm} von einander abstanden, in Glasröhren eingeschmolzen. Das durch die zwischen den Metallstückchen überspringenden Funken eines Ruhmkorff'schen Inductionsapparates gelieferte Spectrum zeigte die hellen Linien unverrückt, wie sie auch in dem Spectrum einer Flamme, in welcher sich die Chlorverbindung desselben Metalls verflüchtigt, zu sehen sind; aufser diesen Linien treten in dem Funkenspectrum noch andere helle Linien auf, von denen ein Theil der Anwesenheit von fremden Metallen in den Electroden, ein anderer dem Stickstoff, der nach der Oxydation eines Theils der Electroden durch den Sauerstoff die Röhren erfüllte, zugeschrieben werden mufs.

Die hellen Linien der gezeichneten Spectren dürfen somit unzweifelhaft als sichere Kennzeichen der Anwesenheit der betreffenden Metalle betrachtet werden, und können als Reactionsmittel dienen, durch welche diese Stoffe schärfer, schneller und in geringerer Menge sich nachweisen lassen als durch irgend ein anderes analytisches Hülfsmittel. — Die abgebildeten Spectren beziehen sich auf den Fall, dafs der Spalt so weit ist, dafs von den dunkeln Linien des Sonnenspectrums nur die deutlichsten wahrnehmbar sind, und dafs die Vergröfserung des Beobachtungs-Fernrohrs eine geringe (etwa viermalige) und die Lichtstärke eine mäfsige ist. Diese Bedingungen scheinen die vortheilhaftesten zu sein, wenn es sich darum handelt, eine chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen auszuführen. Unter anderen Bedingungen kann der Anblick der Spectren ein wesentlich anderer sein; bei Vermehrung der Reinheit des Spectrums z. B. zerfallen viele von den als einfach gezeichneten Linien in mehrere, und bei Vermehrung der Lichtstärke zeigen sich in mehreren der gezeichneten Spectren neue Linien und die Verhältnisse der Helligkeiten der alten werden andere.

Bezüglich der Eigenthümlichkeiten der einzelnen Spectren ist Folgendes hervorzuheben.

Natrium. — Von allen Spectralreactionen ist die des Natriums am empfindlichsten. Die gelbe Linie α, die einzige welche im Natriumspectrum auftritt, fällt mit der Fraunhofer'schen Linie *D* zusammen und zeichnet sich durch ihre besonders scharfe Begrenzung und aufserordentliche Helligkeit aus. Diese Linie wird, wie schon früher beobachtet war, durch sehr geringe Mengen Chlornatrium in der Flamme hervorgebracht. Kirchhoff und Bunsen schätzen nach Versuchen, wo das Abbrennen einer sehr kleinen Menge einer Mischung von chlorsaurem Natron und Milchzucker in einem Zimmer von bekannter Gröfse die Luft hinreichend natriumhaltig machte, dafs bei der Spectralbeobachtung einer an sich nicht leuchtenden Flamme während längerer Zeit die Natriumlinie sichtbar war, und aus der Beurtheilung der während der Zeit, welche zur Beobachtung nöthig ist, der Flamme zutretenden Luftmenge : dafs weniger als $\frac{1}{3000000}$ Milligrm. des Natronsalzes in der Flamme auf diese Art deutlichst erkannt werden kann. Sie fanden, dieser Empfindlichkeit der Reaction und der grofsen Verbreitung des Chlornatriums entsprechend, dafs die Luft fast stets, der Luft ausgesetzte Körper nach einiger Zeit, aus der Luft ausgesetzter Staub u. s. w. diese Reaction deutlich zeigen, und dafs es sehr schwierig ist, dieselbe ganz zum Verschwinden zu bringen. An der Sauerstoff-, Chlor-, Jod- und Bromverbindung, an dem schwefelsauren und kohlensauren Salz zeigt sich die Reaction am deutlichsten; allein selbst bei den kieselsauren, borsauren, phosphorsauren und anderen feuerbeständigen Salzen fehlt sie nicht.

Lithium. — Der glühend leuchtende Dampf der Lithiumverbindungen giebt zwei scharf begrenzte Linien, eine gelbe

sehr schwache β und eine rothe glänzende Linie α. Auch diese Reaction ist höchst empfindlich; aus ähnlichen Versuchen wie die oben angegebenen, wo die Luft des Beobachtungsraumes durch Verpuffen kleiner Mengen kohlensauren Lithions mit Milchzucker und chlorsaurem Kali lithionhaltig gemacht wurde, liefs sich schliefsen, dafs weniger als $\frac{9}{1000000}$ Milligrm. kohlensaures Lithion mit gröfster Schärfe erkannt werden. Die Sauerstoff-, Chlor-, Jod- und Bromverbindung sind am geeignetsten zur Erkennung des Lithiums; aber auch das kohlensaure, schwefelsaure und selbst das phosphorsaure Salz eignen sich fast eben so gut zu diesem Zweck. — Viele lithionhaltige Mineralien lassen, ohne Weiteres in die Flamme gebracht, die characteristische rothe Linie Li α intensiv glänzend (bei geringem Gehalt an Lithium rasch vorübergehend) erkennen. Wo in natürlich vorkommenden Silicaten nur ein verschwindend kleiner Lithiumgehalt auftritt, entzieht sich derselbe der unmittelbaren Beobachtung. Die Prüfung geschieht dann in solchen Fällen am besten auf folgende Weise. Man digerirt und verdampft eine kleine Menge der zu prüfenden Substanz mit Flufssäure oder Fluorammonium, dampft etwas Schwefelsäure über dem Rückstand ab und zieht die trockene Masse mit absolutem Alkohol aus; der Abdampfrückstand des alkoholischen Auszugs wird dann noch einmal mit Alkohol ausgezogen und die so erhaltene Flüssigkeit auf einer möglichst flachen Glasschale verdunstet. Von dem dabei bleibenden Anflug, welcher sich leicht mittelst eines Radirmessers zusammenschaben und am Platindrähtchen in die Flamme bringen läfst, genügt gewöhnlich $^1/_{10}$ Milligrm. für die Prüfung auf Lithium. Andere Verbindungen, als kieselsaure, in denen man noch die letzten Spuren Lithium entdecken will, werden nur durch Eindampfen mit Schwefelsäure oder auf irgend einem anderen Wege in

schwefelsaure Salze verwandelt und dann ebenso behandelt. — Auf diese Weise wurde das Lithium als eines der verbreitetsten Elementen nachgewiesen. Es wurde gefunden im Meerwasser, in der Asche von Fucoïdeen, in dem Orthoklas und dem Quarz aus dem Granit des Odenwaldes, in verschiedenen Quellwassern, in verschiedenen Potaschen, in den Aschen von vielerlei Gewächsen aus der Pfalz, in der Asche von Milch und Blut hier genährter Thiere. — Ein Gemenge von flüchtigen Natrium- und Lithiumsalzen zeigt neben der Reaction des Natriums die des Lithiums mit einer kaum merklich verminderten Schärfe und Deutlichkeit.

Kalium. — Die flüchtigen Kaliumverbindungen geben in der Flamme ein sehr ausgedehntes continuirliches Spectrum, welches nur zwei characteristische Linien zeigt : die eine α in dem äufsersten an die ultrarothen Strahlen grenzenden Roth, genau auf die dunkle Linie A des Sonnenspectrums fallend, die andere β weit in Violett nach dem anderen Ende des Spectrums hin ebenfalls einer Fraunhofer'schen Linie entsprechend. Eine sehr schwache, mit der Fraunhofer'schen Linie B zusammenfallende Linie, die aufserdem noch, aber nur bei der intensivsten Flamme, sichtbar wird, ist wenig characteristisch. Die Kaliumreaction ist weniger empfindlich als die Reactionen der beiden vorgenannten Metalle; nach der für die letzteren angegebenen Weise liefs sich schliefsen, dafs etwa $\frac{1}{1000}$ Milligrm. chlorsaures Kali durch Spectralbeobachtung erkennbar ist. Kalihydrat und sämmtliche Verbindungen des Kali's mit flüchtigen Säuren zeigen die Reaction, Kalisilicate und ähnliche feuerbeständige Salze bringen sie dagegen für sich allein nur bei sehr vorwiegendem Kaligehalt hervor. Bei geringerem Kaligehalt darf man die Probeperle nur mit etwas kohlensaurem Natron zusammenschmelzen, um die characteristischen Linien zum Vorschein

zu bringen; die Gegenwart von Natronsalzen verhindert die Kalireaction nicht und beeinträchtigt die Empfindlichkeit derselben nur wenig; auch Lithionsalze stören die Kalireaction nicht. Um verschwindend kleine Kalispuren noch nachzuweisen, braucht man die Silicate nur mit einem grofsen Ueberschufs von Fluorammonium auf einem Platindeckel schwach zu glühen und den Rückstand am Platindraht in die Flamme zu bringen; auf diese Weise findet man, dafs fast alle Silicate kalihaltig sind.

Strontium. — Die Spectren der alkalischen Erden stehen denen der Alkalien an Einfachheit bedeutend nach. Das Spectrum des Strontiums ist besonders durch die Abwesenheit grüner Streifen characterisirt. Acht Linien darin sind sehr ausgezeichnet, sechs rothe nämlich, eine orange und eine blaue. Die Orangelinie α, welche dicht neben der Natriumlinie nach Roth hin auftritt, die beiden rothen Linien β und γ und endlich die blaue Linie δ sind ihrer Lage und Intensität nach die reichlichsten. Die durch Spectralbeobachtung noch nachweisbare Chlorstrontiummenge wurde zu $\frac{6}{100000}$ Milligrm. geschätzt. Die Chlorverbindung und die übrigen Halogenverbindungen des Strontiums geben die Reaction am deutlichsten; Strontianhydrat und kohlensaurer Strontian zeigen sie viel schwächer, schwefelsaurer noch schwächer, die Verbindungen mit feuerbeständigen Säuren am schwächsten oder gar nicht. Man bringt daher die Probeperle zunächst für sich und dann nach vorgängiger Befeuchtung mit Salzsäure in die Flamme; hat man Schwefelsäure in der Perle vorauszusetzen, so hält man diese vor dem Befeuchten mit Salzsäure einige Augenblicke in den reducirenden Theil der Flamme, zur Umwandlung des schwefelsauren Salzes in Schwefelmetall. Zur Erkennung des Strontiums in Verbindungen mit Kieselsäure, Phosphorsäure, Borsäure oder

anderen feuerbeständigen Säuren verfährt man am besten in der Art, dafs man die zu prüfende Substanz mit kohlensaurem Natron schmilzt (diefs kann in einer conischen Spirale von Platindraht vorgenommen werden), die Masse zerkleinert, mit Wasser auszieht und das ungelöst Bleibende, welches das Strontium als kohlensaures Salz enthält, zur Prüfung in der Flamme verwendet. — Die Reaction des Kaliums und Natriums wird durch die Gegenwart des Strontiums nicht gestört; auch die Lithiumreaction tritt neben den drei erwähnten in voller Deutlichkeit auf, wenn die Lithiummenge gegen die des Strontiums nicht zu gering ist, und die Lithiumlinie α erscheint dann als ein schmaler, intensiv rother, scharf begrenzter Streifen auf dem schwächer rothen Grunde des breiten Strontiumstreifens β.

Calcium. — Das Calciumspectrum läfst sich schon auf den ersten Blick von den vier im Vorstehenden beschriebenen Spectren dadurch unterscheiden, dafs es in Grün eine höchst characteristische und intensive Linie, β, enthält; als zweites nicht minder characteristisches Kennzeichen kann die ebenfalls sehr intensive Orangelinie α dienen, welche erheblich weiter nach dem rothen Ende des Spectrums hin liegt als die Natriumlinie α und die Orangelinie α des Strontiums. Etwa $\frac{6}{100000}$ Milligrm. Chlorcalcium können noch leicht und mit völliger Sicherheit erkannt werden. Nur die in der Flamme flüchtigen Calciumverbindungen zeigen die Reaction, und zwar um so deutlicher, je flüchtiger sie sind. Die Haloïdsalze geben die Reaction am deutlichsten; schwefelsaurer Kalk giebt das Spectrum erst, nachdem er angefangen hat basisch zu werden, kohlensaurer Kalk am deutlichsten nach dem Entweichen der Kohlensäure. Verbindungen des Calciums mit feuerbeständigen Säuren verhalten sich in der Flamme indifferent. Zur Nachweisung des Calciums in letzterem Falle

genügt, wenn die Kalkverbindung durch Salzsäure angegriffen wird, Behandlung einer kleinen Menge des Pulvers derselben mit Salzsäure in dem Oehr eines Platindrahts in dem heifsesten Theil der Flamme, wo in dem Augenblick des Verdampfens der letzten Antheile der Flüssigkeit das Calciumspectrum wahrnehmbar ist. Bei solchen Silicaten, die nicht durch Salzsäure angegriffen werden, gelingt die Nachweisung des Kalks am besten in der Art, dafs man einige Milligrm. des fein gepulverten Silicats mit einem grofsen Ueberschufs von Fluorammonium auf Platin bis zum Glühen nach Verflüchtigung des Fluorammoniums erhitzt, den Rückstand mit 1 oder 2 Tropfen Schwefelsäure befeuchtet und den Ueberschufs dieser Säure durch abermaliges Erhitzen entfernt, und nun den aus schwefelsauren Salzen bestehenden Rückstand in der Flamme prüft. Die für Kalium, Natrium und Lithium characteristischen Linien erscheinen bei der Spectralbeobachtung, wenn diese drei Metalle vorhanden sind, zunächst neben oder nach einander; ist noch Calcium und Strontium anwesend, so erscheinen deren Spectren gewöhnlich erst etwas später, nach Verflüchtigung der drei genannten Alkalimetalle (bei sehr geringem Calcium- oder Strontiumgehalt bleibt die Reaction dieser Metalle aus, tritt aber sogleich auf, wenn man den im Reductionsraum der Flamme einige Augenblicke behandelten Draht mit Salzsäure betropft und wieder in die Flamme bringt).

Baryum. — Das Baryumspectrum ist das verwickeltste unter den Spectren der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden. Von den im Vorstehenden beschriebenen unterscheidet es sich auf den ersten Blick durch die grünen Linien α und β, welche alle übrigen an Intensität übertreffen und bei schwacher Reaction zuerst erscheinen und zuletzt wieder verschwinden. Die Linie γ ist weniger empfindlich, immer aber noch als characteristische Linie zu betrachten. Die verhältnifsmäfsig

ziemlich grofse Ausdehnung des Spectrums ist Ursache, dafs überhaupt die Spectralreaction der Baryumverbindungen etwas weniger empfindlich ist als die der im Vorstehenden betrachteten Körper. Es liefs sich durch ähnliche Versuche, wie sie beim Natrium angegeben wurden, schätzen, dafs noch weniger als ungefähr $\frac{1}{1000}$ Milligrm. chlorsaurer Baryt durch die Spectralreaction mit völliger Deutlichkeit angezeigt wird. Die Halogenverbindungen des Baryums, Barythydrat, kohlensaurer und schwefelsaurer Baryt zeigen die Reaction am ausgezeichnetsten und bei unmittelbarem Erhitzen in der Flamme; durch Salzsäure angreifbare, Baryt enthaltende Silicate geben die Reaction, wenn sie mit einem Tropfen Salzsäure in die Flamme gebracht werden, ebenfalls; Verbindungen der Baryterde mit feuerbeständigen Säuren, die sich mit und ohne Salzsäure in der Flamme indifferent verhalten, schliefst man am besten, wie es für Strontiumverbindungen angegeben wurde, mit kohlensaurem Natron auf und prüft den dadurch erhaltenen kohlensauren Baryt. Ist in dem Gemenge kohlensaurer Salze der Kalk gegen Baryt und Strontian allzu vorherrschend, so läfst sich durch Umwandlung zu salpetersauren Salzen und Ausziehen mit Alkohol der Kalk entfernen; Baryum und Strontium lassen sich gewöhnlich neben einander erkennen, aber durch Umwandlung des Salzgemenges zu Chlormetallen und Behandlung derselben mit Alkohol läfst sich das Strontium als Chlorstrontium auch für sich in Lösung bringen.

Die Spectralanalyse gewährt das Mittel, die kleinsten vorkommenden Mengen der Elemente, für welche characteristische Spectrallinien festgestellt sind, nachzuweisen. Sie befähigt, bisher unbekannt gebliebene Elemente zu erkennen. So haben Kirchhoff und Bunsen durch Spectralbeobach-

tungen gefunden, dafs es aufser den drei bisher bekannten Alkalimetallen noch zwei andere giebt, für deren eines (das als Cäsium benannte) Tafel III zu unterst das durch eine schwache blaue, mit der Strontiumlinie δ fast zusammenfallende, und eine andere blaue, etwas weiter nach dem violetten Ende des Spectrums hin liegende und an Intensität und Schärfe der Begrenzung mit der Lithiumlinie wetteifernde Linie characterisirte Spectrum zeigt.

Die Spectralanalyse eröffnet noch der chemischen Forschung ein bisher verschlossenes, weit über die Grenzen der Erde hinausreichendes Gebiet, sofern sie für weit entferntes glühendes Gas in demselben enthaltene Körper erkennen lassen kann. Sie gewährt die Mittel zur chemischen Untersuchung der Atmosphäre der Sonne und der helleren Fixsterne; doch bedarf sie hier einer Modification wegen des Lichtes, welches die Kerne dieser Weltkörper ausstrahlen. Kirchhoff ist nämlich *) durch theoretische Betrachtungen zu der Schlufsfolgerung gekommen, dafs das Spectrum eines glühenden Gases *umgekehrt wird*, d. h. dafs die hellen Linien sich in dunkele verwandeln, wenn hinter das glühende Gas eine Lichtquelle von hinreichender Intensität gebracht wird, die an sich ein continuirliches Spectrum giebt. Kirchhoff selbst hatte schon als experimentelle Belege zu diesem theoretisch abgeleiteten Satz die Versuche angeführt: dafs die hellrothe Linie im Spectrum einer Gasflamme, in die eine Perle von Chlorlithium gebracht ist, sich in eine schwarze verwandelt, wenn man volles Sonnenlicht durch die Flamme gehen läfst; dafs im Sonnenspectrum die dunkele Doppellinie D, die mit der hellen Natriumlinie coïncidirt, in ungewöhnlicher Deutlichkeit auftritt, wenn man das Sonnenlicht durch eine Flamme gehen läfst, in welche eine Perle von

*) Pogg. Ann. CIX, 275.

Chlornatrium gebracht ist; dafs endlich in dem Spectrum des Drummond'schen Lichtes die dunkele Doppellinie *D* auftritt, wenn man seine Strahlen durch die Flamme von wässerigem Alkohol gehen läfst, in den man Chlornatrium gebracht hat. Kirchhoff und Bunsen theilen jetzt als weitere experimentelle Belege für jenen Satz mit: dafs in dem linienfreien Spectrum eines electrisch-glühenden, fast zum Schmelzen erhitzten Platindrahts die dunkle Linie *D* in grofser Deutlichkeit auftritt, wenn zwischen den Draht und den Spalt des Apparats eine Flamme von sehr wässerigem, Chlornatrium aufgelöst enthaltenden Alkohol gebracht wird; dafs ferner in dem Spectrum eines Platindrahtes, der allein durch eine Flamme glühend gemacht ist, die dunkle Linie *D* dadurch hervorgerufen werden kann, dafs man vor ihn ein Reagensglas hält, auf dessen Boden etwas Natriumamalgam gebracht ist und zum Kochen erhitzt wird; dafs endlich auch die Umkehrung der helleren Linien der Spectren von Kalium, Strontium, Calcium und Baryum bei Anwendung von Sonnenlicht und von Mischungen der chlorsauren Salze der genannten Metalle mit Milchzucker, welche abgebrannt wurden, gelang. Wenn nun weiter sich schliefsen läfst, dafs das Sonnenspectrum mit seinen dunkeln Linien nichts Anderes ist, als die Umkehrung des Spectrums, welches die Atmosphäre der Sonne für sich zeigen würde, so erfordert die chemische Analyse der Sonnenatmosphäre nur die Aufsuchung derjenigen Stoffe, welche, in eine Flamme gebracht, helle Linien hervortreten lassen, die mit den dunkeln Linien des Sonnenspectrums coïncidiren. *)

*) Auf solche Betrachtungen und Spectralbeobachtungen hin hat Kirchhoff schon früher (Berl. Acad. Ber. 1859, 662) ausgesprochen, dafs die Sonnenatmosphäre Natrium und Kalium ent-

Ueber das Lösungsvermögen des wässerigen Weingeists;

von *Hugo Schiff.*

Im CXIV. Bande Seite 70 dieser Annalen wurde der fruchtlosen Versuche erwähnt, aus der Volumveränderung, welche bei der Mischung zweier Salzlösungen stattfindet, auf die in der Mischung vorhandenen Salze resp. auf etwa stattgehabte Umsetzungen zu schliefsen. Die Frage, ob man überhaupt aus den beim Verdunsten gemischter Salzlösungen sich ausscheidenden Salzen auf die in der verdünnteren Lösung vorhandenen Verbindungen schliefsen könne, sowie der in der erwähnten Abhandlung aufgestellte Satz, dafs die gröfsere oder geringere Vollständigkeit der gegenseitigen Umsetzung zweier in wässeriger Lösung befindlichen Salze von dem Concentrationsgrade der Lösung abhängig sei, waren also wo möglich auf andere Weise der experimentellen Prüfung zu unterwerfen. — Zu diesem Zwecke habe ich mich nun einer Methode zugewandt, welche schon früher von Malaguti

---

hält, Lithium aber in ihr zu fehlen scheint. In einer vorläufigen Mittheilung (J. pr. Chem. LXXX, 483) erwähnt Kirchhoff weiterer Untersuchungen, namentlich des Studiums der den einzelnen Metallen eigenthümlichen Spectralreactionen durch Beobachtung der Spectren, welche ein Inductionsfunkenstrom hervorbringt, der zwischen Stücken der einzelnen Metalle überspringt. Nach diesen Untersuchungen entsprechen alle dem Eisen eigenthümlichen hellen Linien dunkelen Linien des Sonnenspectrums, und eine gleiche Coïncidenz ist auch für die dem Magnesium, dem Chrom und dem Nickel eigenthümlichen Spectrallinien vorhanden, so dafs auch diese Substanzen als in der Sonnenatmosphäre nachgewiesen zu betrachten sind; Silber, Kupfer, Zink, Blei, Aluminium, Kobalt, Antimon scheinen aber in der Sonnenatmosphäre zu fehlen, sofern den glänzenden Linien in den Spectren dieser Metalle keine, wenigstens keine deutlichen, dunkelen Linien des Sonnenspectrums entsprechen.

(Ann. chim. phys. [3] XXXVII, 198) bei einer Untersuchung über einen verwandten Gegenstand in Anwendung gebracht worden. Malaguti wandte zu seinen Versuchen immer zwei Salze an, von welchen das eine in Weingeist löslich war und bei welchen eine gegenseitige Umsetzung in der Art stattfand, dafs auch eines von den hierbei gebildeten Salzen sich in Weingeist löste. Man mischte die gereinigten Salzlösungen mit dem 14- bis 30fachen Volum Weingeist, analysirte den hierdurch hervorgebrachten Niederschlag und schlofs aus dessen Zusammensetzung auf die Gröfse der stattgehabten Umsetzung.

Bei diesen Versuchen war die verhältnifsmäfsig grofse Menge zugesetzten Weingeists gewifs von grofsem Einflufs auf das Endresultat, wenngleich Malaguti diefs nicht zuzugestehen geneigt ist. Da ich bei meinen Versuchen darauf ausging, Resultate in Bezug auf die in wässerigen Lösungen statthabenden Umsetzungen zu erhalten, so mufste Sorge dafür getragen werden, dafs der Zusatz von Weingeist ein im Verhältnifs zur Menge der Lösung sehr geringer sei, damit das Lösungsmittel keine bedeutende Aenderung erleide. Es durfte ferner nicht mit concentrirteren Salzlösungen gearbeitet werden, da frühere Versuche von Kopp, Karsten und anderen Forschern gelehrt haben, dafs bei Gegenwart mehrerer Salze in der Lösung die Löslichkeit der einzelnen Salze in den meisten Fällen eine Abänderung erleidet. Bei Lösungen, die vom Sättigungspunkte sehr entfernt waren, hatte man auf diesen Umstand keine Rücksicht zu nehmen. War aber durch Zusatz von Weingeist das Lösungsmittel derart verändert, dafs die Löslichkeit des einen Salzes an und für sich eine geringe war, so konnte die geringe Veränderung, welche ein zweites Salz in der Löslichkeit hervorbringen konnte, wenigstens zu keinem gröfseren Fehler Veranlassung geben.

Ist uns die Menge der in verdünnter wässeriger Lösung angewandten Salze bekannt, kennen wir ferner die Menge und den Procentgehalt des durch den Weingeistzusatz hervorgebrachten wässerigen Weingeists, sind wir weiter im Stande, die Löslichkeit der einzelnen in Betracht kommenden Salze in Weingeist von bekannter Stärke genau zu bestimmen, und ist uns endlich die Menge und die Zusammensetzung des durch den Weingeist erzeugten Niederschlags gegeben, so besitzen wir sämmtliche zur Berechnung der Gröfse der stattgehabten Umsetzungen nöthigen Zahlen.

Das erste Erfordernifs für die Berechnung der Versuche war nun eine genaue Kenntnifs der Löslichkeit der dem Versuche zu unterwerfenden Salze in Weingeist von verschiedener Stärke, und bei einer bestimmten auch bei den späteren Untersuchungen einzuhaltenden Temperatur. Angaben über diesen Gegenstand finden sich in der Literatur indessen nicht vor; es mufste daher die Kenntnifs, in welchem Verhältnifs bei Zunahme des Alkoholgehalts die Löslichkeit der verschiedenen Salze abnehme, erst experimentell erworben werden. Diefs ist nun auch der Grund, warum ich genöthigt bin, die betreffenden Untersuchungen vorerst nur auf wenige Salze auszudehnen, und zwar auf die Umsetzung solcher Sulfate, Nitrate und Chloride, welche hierbei ebenfalls in Weingeist lösliche Nitrate und Chloride bilden.

Der zu den nachfolgenden Löslichkeitsbestimmungen nöthige verdünnte Weingeist wurde derart bereitet, dafs man von einem destillirten Weingeist vom spec. Gew. 0,835, entsprechend 85 Gewichtsprocenten, ausgehend, denselben mittelst einer in $^1/_{10}$ CC. getheilten und geprüften Quetschhahnbürette mit den entsprechenden Quantitäten Wassers verdünnte und zur Controlle nochmals das specifische Gewicht bestimmte. Es wurde dargestellt :

Alkohol vom Procentgehalte	aus Volumen 85 pC. Weingeist	und Volumen dest. Wassers	Spec. Gew.
10	12	75	0,986
20	23,9	65	0,972
30	35,9	55	0,958
40	47,9	45	0,939
50	59,9	35	0,917
60	71,8	25	0,895
80	95,7	5	0,847

Die nachfolgenden Bestimmungen beziehen sich sämmtlich auf eine Temperatur von 15° C. — Die Menge gelöster Substanz wurde auf die Weise bestimmt, dafs man einen mit Quarzsand zu $^2/_3$ angefüllten Platintiegel bis zum Niveau des Sandes mit der Lösung füllte und über freiem Feuer unter Einschaltung eines Drahtnetzes eindampfte. Bei einiger Vorsicht hat man durchaus kein Spritzen zu befürchten. Zu den einzelnen Versuchen nahm man sehr verschiedene Mengen Lösung, aber nicht unter 3 und nicht über 10 Grm.

Die Resultate finden sich im Folgenden tabellarisch zusammengestellt :

Gewichtsprocente Weingeist	0	10	20	30	40	50	60	80	40pC. Holzgeist
Chlorkalium .	24,6	19,8	14,7	10,7	7,7	5,0	2,8	0,45	9,2
Chlornatrium .	26,4	22,2	18,4	14,9	11,7	8,9	5,6	1,2	13,0
Chlorbaryum krystallisirt .	30,25	23,7	18,0	12,8	9,3	—	3,4	0,5	
Salpeter . . .	20,5	13,2	8,5	5,6	4,3	2,8	1,7	0,4	
Natronsalpeter .	45,9	39,5	32,8	26,2	20,5	—	10,2	2,7	24,4
Kaliumsulfat .	10,4	3,9	1,46	0,55	0,21	—	—	—	
Glaubersalz krystallisirt .	25,6	14,35	5,6	—	1,3	—	—	—	
Bittersalz kryst.	50,8	39,3	21,3	—	1,62	—	—	—	
Zinkvitriol kryst.	54,5	51,1	39	—	3,48	—	—	—	
Manganvitriol krystallisirt .	56,25*)	51,4	—	—	—	2,0	0,66	—	
Eisenvitriol krystallisirt .	37,2	—	—	—	0,3		—	—	
Kupfervitriol krystallisirt .	27,2	13,3	3,1	—	0,25		—	—	

*) Bei dieser Gelegenheit beobachtete ich auch die Bildung rother und farbloser wohlausgebildeter Krystalle von Manganvitriol aus einer und derselben rosenrothen Lösung, eine Beobachtung, welche schon früher einmal von Wöhler gemacht worden.

Aufserdem wurde noch die Löslichkeit von Chlorkalium in 8,5 procentigem Weingeist zu 20,4 pC., und in 17,4 procentigem Weingeist zu 16 pC. bestimmt.

In Bezug auf die Uebereinstimmung vorstehender Zahlen mit etwa vorliegenden Angaben mag bemerkt werden, dafs die Löslichkeitsbestimmungen für die wässerigen Lösungen sowohl mit meinen eigenen früheren, sowie auch mit den Angaben anderer Forscher, namentlich auch mit Gay-Lussac's, genügend stimmen. Für die Löslichkeit in verdünntem Alkohol liegen nur für Kochsalz*) und Manganvitriol bestimmtere Angaben vor. R. Wagner's Bestimmung, dafs die Lösung von Kochsalz in 75 procentigem Weingeist bei 15°,2 0,7 pC. Salz enthalte, stimmt mit meinen Resultaten nicht überein. Brandes (Pogg. Ann. XX, 588) fand die Löslichkeit des Manganvitriols in 55 procentigem Alkohol zu 2 pC., also mit meiner Angabe ungefähr übereinkommend; aus seiner Analyse berechnet er aber irrthümlich 0,2 pC., welche Unrichtigkeit auch in Gmelin's Handbuch (5. Auflage II, 643) übergegangen ist. — Der Annahme, dafs die Krystallwasser enthaltenden Salze mit dem vollen Wassergehalt nach festem Verhältnifs verbunden in 40 procentigem Weingeist gelöst seien, liegt die Thatsache zu Grunde, dafs solcher Weingeist, mit den festen Salzen in Berührung, diesen kein Wasser zu entziehen vermag.

Bei Anstellung der Versuche ist es am einfachsten, gerade solche Quantitäten Weingeist zuzusetzen, dafs man einen der oben angeführten Procentgehalte erreicht und dann die durch den Versuch direct gefundenen Löslichkeitscoëfficienten zur Berechnung benutzen kann. Im anderen Falle wäre zur Berechnung des Löslichkeitscoëfficienten aus den experimentell gefundenen Zahlen eine Interpolationsformel zu entwickeln, und es sollen diese nach Bedürfnifs bei den einzelnen Ver-

*) Ueber die Löslichkeit des Chlornatriums in wässerigem Weingeist vgl. auch diese Annalen XL, 206. *D. R.*

suchen angeführt werden. Die Kenntnifs dieser Formeln hat auch noch in anderer Beziehung Interesse, so z. B. wenn es sich darum handelt, aus einer Lösung von bekannter Zusammensetzung eine bestimmte Salzmenge auszuscheiden, oder wenn umgekehrt die Salzmenge zu bestimmen ist, welche durch Zusatz einer bekannten Menge Weingeist ausgefällt wird. Versuchen wir im Folgenden eine allgemeine Formel zur Lösung dieser Aufgaben zu entwickeln.

Würde aus der Gesammtmenge L wässeriger Lösung, worin im Ganzen S Theile Salz, durch den Weingeistzusatz w eine Salzmenge σ ausgeschieden, so würde die zurückbleibende Lösung $(L + w - \sigma)$ betragen. Da nun hierin noch $(S - \sigma)$ Theile Salz gelöst sind, so hätten wir den Procentgehalt an Salz in der Lösung $= \frac{100\,(S - \sigma)}{(L + w - \sigma)}$.

Der procentige Weingeistgehalt der rückständigen Lösung ist $= \frac{100\,w}{(L + w - \sigma)}$. Haben wir nun eine Formel, welche den Procentgehalt an gelöster Substanz als Function des procentigen Weingeistgehalts des Lösungsmittels ausdrückt, so können wir aus der Formel

$$\frac{100\,(S - \sigma)}{(L + w - \sigma)} = \varphi\left(\frac{100\,w}{L + w - \sigma}\right)$$

in welcher das Functionszeichen die durch den Versuch zu bestimmenden Constanten andeutet, w resp. σ berechnen.

Die oben aufgeführten Untersuchungen über die Löslichkeit in wässerigem Weingeist habe ich mit den Chloriden von Kalium und Baryum begonnen. Nach den ersten Versuchen schien es mir fast, als ob beständig durch gleichgrofse Weingeistzusätze auch gleiche Antheile der in der wässerigen Lösung vorhandenen Salzmenge ausgeschieden würden. Es hat sich diefs nun im Verlaufe der Untersuchung

durchaus nicht bestätigt. Die bei ganz analogen Salzen durch die gleichen Weingeistquantitäten abgeschiedenen Salzmengen sind in den meisten Fällen auch nicht einmal annähernd gleich. Eine Regelmäfsigkeit in der Abnahme der Löslichkeit bei steigendem Weingeistgehalt des Lösungsmittels finden wir nur bei den folgenden zwei Salzpaaren, und es tritt dieselbe besonders hervor, wenn wir den Gehalt der wässerigen Lösung = 100 setzen, den Gehalt der weingeistigen Lösungen also in Procenten des Salzgehalts der wässerigen Lösung ausdrücken.

Weingeistproc.	Chlorkalium	Chlorbaryum	Natriumnitrat	Chlornatrium
0	100	100	100	100
10	80,5	78,3	86	84,1
20	60	60	71,5	70
30	43,5	42,3	57,1	56,4
40	31,3	30,7	44,6	44,3
50	20,3	—	—	33,6
60	11,4	11,2	22,2	21,2
80	1,8	1,6	5,9	4,6.

Vergleicht man für Chlorkalium und Chlorbaryum die Löslichkeit in Wasser, in 10- und in 20procentigem Weingeist, so hat es den Anschein, als würde dem Wasser durch den Weingeist ein gleiches Gewicht Wasser entzogen, etwa zur Bildung einer Verbindung $C_4H_6O_2 + 5\,HO$, und das übrige Wasser diene dann allein als Lösungsmittel. Berechnen wir den Salzgehalt der Flüssigkeit, welche zurückbleibt, nachdem wir den Weingeist und ein ihm gleiches Gewicht Wasser in Abzug gebracht, so finden wir in Procenten :

Weingeistgehalt	Chlorkalium	Chlorbaryum
0	24,6	30,2
10	24,7	29,7
20	24,5	30,1
30	26,7	32,0

Bei dem 40procentigen Weingeist ergiebt sich indessen schon eine bedeutende Abweichung, und der 50procentige Weingeist, welcher hiernach gar nichts mehr gelöst enthalten sollte, löst noch 5 pC. Chlorkalium. Obige Annahme ist also unstatthaft; vielmehr haben wir die mit Weingeist versetzten Lösungen als aus einer gesättigten wässerigen Lösung und einer gesättigten Lösung in verdünntem Weingeist bestehend zu betrachten. Versetzen wir nämlich eine gesättigte wässerige Salzlösung mit Weingeist, so wird hierdurch der Lösung ein Theil des Wassers entzogen, aber die übrige Lösung bleibt gesättigt. Da nun aber, nachdem sich durch den Weingeistzusatz ein Theil des Salzes ausgeschieden, eine vollkommen gesättigte Flüssigkeit erhalten wird (denn wäre sie nicht gesättigt, so hätte sich weniger oder gar kein Salz abgeschieden), so mufs auch der den Weingeist enthaltende Theil der gesammten Flüssigkeit mit Salz gesättigt sein. Sind wir im Stande, die Löslichkeit als Function des Weingeistgehalts auszudrücken, so können wir bei den Lösungen der verschiedenen Salze in Weingeist jene beiden Componenten durch Rechnung ermitteln.

Es sei bekannt die Gesammtmenge der Lösung L, der darin enthaltene Weingeist w, die gelöste Salzmenge S und die procentige Löslichkeit dieses Salzes in Wasser p. — Wir fragen nach der Salzmenge, welche als gesättigte wässerige und nach derjenigen, welche als gesättigte weingeistige Lösung vorhanden ist. Bezeichnen wir die in wässeriger Lösung vorhandene Salzmenge mit x, so ist der Gesammtbetrag der wässerigen Lösung, da Wasser p Procente des Salzes löst $= \frac{100\,x}{p}$ und der Rest, das ist die den Weingeist enthaltende Lösung, betrüge demnach $L - \frac{100\,x}{p}$. Hierin sind $(S - x)$ Theile Salz enthalten und der procentige

Salzgehalt ist also $= \frac{100\,(S - x)}{\left(L - \frac{100\,x}{p}\right)}$. Ziehen wir die gelöste Salzmenge von der Gesammtmenge der Lösung ab, so erhalten wir für das den Weingeist enthaltende Lösungsmittel den Werth $= L - S + \left(1 - \frac{100}{p}\right)x$, und da hierin w Theile Weingeist, so bekommen wir in letzter Instanz die Gleichung:

$$\frac{100\,(S - x)}{\left(L - \frac{100\,x}{p}\right)} = \varphi\left[\frac{100\,w}{\left(L - S + \left(1 - \frac{100}{p}\right)x\right)}\right]$$

worin durch φ wiederum die experimentell zu bestimmenden Constanten angedeutet sind. — Ich begnüge mich mit der Angabe dieser Methode und beabsichtige nicht, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen. Bei Anwendung dreigliederiger Interpolationsformeln, welche in Anbetracht der Genauigkeit der Bestimmung der Löslichkeit hinreichend genaue Werthe geben, hätte man sich für jeden einzelnen Fall der langweiligen Auflösung einer cubischen Gleichung zu unterziehen.

Es mag hier noch einer Eigenthümlichkeit in Bezug auf die Löslichkeit des Manganvitriols in wässerigem Weingeist gedacht werden. Es ist im Früheren die Löslichkeit dieses Salzes in 10-, 50- und 60procentigem Weingeist angeführt worden. Nimmt man einen Weingeist von 10 bis 50 pC. Gehalt zur Lösung, so beobachtet man, sobald die Lösung gesättigter wird, eine Erscheinung, welche mir von anderen, selbst viel löslicheren Sulfaten nicht bekannt ist. Es findet dann nämlich eine Trennung in eine untere Schicht von geringerem Weingeist- und daher gröfserem Salzgehalt, und in eine obere Schicht von gröfserem Weingeistgehalt statt;

letztere enthält nur sehr wenig Salz aufgelöst. Nach directen Versuchen findet eine solche Trennung bei Anwendung eines Weingeistes von unter 15 und über 50 pC. Gehalt nicht mehr statt. Diese Grenzen gelten indessen nur für mittlere Temperatur, denn bei Lösungen in 13-, 14- und 60 procentigem Weingeist kann man durch Erwärmung noch eine Trennung bewirken. Auf Lösungen in 10- bis 12 procentigem Weingeist hat Erwärmung keinen Einfluss mehr. Wie quantitative Bestimmungen lehren, liegt der Weingeistgehalt der bei mittlerer Temperatur sich abtrennenden Schichten den oben erwähnten Grenzen sehr nahe; es finden indessen je nach der Stärke des angewandten Weingeists kleine Verschiedenheiten statt, und zwar nimmt bei Abnahme des Gehalts des angewandten Weingeists der Weingeistgehalt der unteren Schicht zu, derjenige der oberen aber ab. Bei Anwendung von stärkerem Weingeist steigt natürlich auch die Menge des sich oben abscheidenden concentrirteren Weingeists. In Bezug auf die Versuche, worauf vorstehende Resultate beruhen, führe ich nur die folgenden specielleren Angaben an, welche mittelst einer in CC. getheilten Röhre gewonnen wurden.

Von 100 Volumen angewandten Lösungsmittels scheiden sich bei der Sättigung mit Manganvitriol als obere Schicht ab:

Bei Anwendung von 20 procentigem Weingeist	16 Volume
Bei Anwendung von 30 procentigem Weingeist	44 Volume
Bei Anwendung von 40 procentigem Weingeist	66 Volume.

Die Gewichtsprocente gelösten krystallisirten Salzes betragen bei Anwendung:

von 20 procentigem Weingeist	obere Schicht	2,2	pC.
	untere Schicht	47	pC.
von 30 procentigem Weingeist	obere Schicht	1,66	pC.
	untere Schicht	48	pC.
von 40 procentigem Weingeist	obere Schicht	1,31	pC.
	untere Schicht	48,6	pC.

Hiernach enthält die untere Schicht 12 bis 14 pC., die obere 50 bis 55 pC. Weingeist.

Nachdem die Aphorismen und Bemerkungen, zu welchen die Löslichkeitsbestimmungen Veranlassung gegeben haben, im Vorstehenden zusammengestellt sind, werden wir uns in einer späteren Abhandlung ohne Unterbrechung mit den besprochenen Umsetzungserscheinungen beschäftigen können.

Bern, December 1860.

Vorläufige Notiz über Umwandlung der Salicylsäure in Oxysalicylsäure und Oxyphenylsäure;

von *Eduard Lautemann.*

Im Aprilheft dieser Annalen Seite 124 machte Professor Kolbe die Mittheilung, dafs es mir gelungen sei, eine Mono- und Dijodsalicylsäure darzustellen, und letztere durch Behandlung mit Alkali in Gallussäure zu verwandeln. Ich habe seitdem in ähnlicher Weise auch die Monojodsalicylsäure in die der Gallussäure (Dioxysalicylsäure) entsprechende Monooxysalicylsäure umgewandelt. Dieselbe krystallisirt in harten, concentrisch gruppirten, wohlausgebildeten Nadeln, ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, und wird in wässeriger Lösung durch wenig Eisenchlorid tief königsblau gefärbt. Sie schmilzt bei 193° und beginnt dann sich zu zerlegen; bei wenig höherer Temperatur zerfällt sie, analog der Salicylsäure, gerade auf in Kohlensäure und Oxyphenylsäure:

$$\underbrace{HO.(C_{12}H_5O_4)[C_2O_2]O}_{\text{Dioxysalicylsäure}} = \underbrace{HO.(C_{12}H_5O_2)O}_{\text{Oxyphenylsäure.}} + C_2O_4$$

Diese Oxyphenylsäure ist nichts anderes, als das bekannte Brenzcatechin; sie enthält jedoch bald mehr bald

weniger von dem isomeren Hydrochinon beigemengt, und ich vermuthe, dafs dasselbe sich secundär durch Umsetzung der Elemente der Oxyphenylsäure bildet. Ich bin eben damit beschäftigt, die Umstände genauer zu studiren, unter welchen die Umwandlung der Oxyphenylsäure in Hydrochinon statthat.

Ueber Cyanäthylen und Bernsteinsäure;

von *Maxwell Simpson.**)

Bernsteinsäure steht zu dem zweiatomigen Alkohol (Glycol) in derselben Beziehung, wie Propionsäure zu dem gewöhnlichen Alkohol. Propionsäure läfst sich durch Behandlung der Cyanverbindung des Radicals des letzteren Alkohols mit Kali erhalten. Läfst sich nun auch Bernsteinsäure durch Behandlung der Cyanverbindung des im Glycol enthaltenen Radicals mit Kali darstellen, oder bildet sich unter diesen Umständen eine isomere Säure?

$$\underset{\text{Cyanäthyl}}{C_4H_5Cy} + O_2\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right. + 2\,HO = O_2\left\{\begin{matrix}C_6H_5O_2\\K\end{matrix}\right. + NH_3$$
$$\text{propions. Kali}$$

$$\underset{\text{Cyanäthylen}}{C_4H_4}\,2Cy + 2\,O_2\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right. + 4\,HO = O_4\left\{\begin{matrix}C_6H_4O_4''\\K_2\end{matrix}\right. + 2NH_3$$
$$\text{bernsteins. Kali.}$$

Folgende Versuche wurden zur Entscheidung dieser Frage angestellt.

*) Proceedings of the London Royal Society X, 574.

Darstellung des Cyanäthylens. — Vorbedingung dafür, die Bernsteinsäure in der angegebenen Weise sich bilden zu lassen, war die Darstellung des Cyanäthylens. Ich erhielt diese Verbindung durch Behandlung von Bromäthylen mit Cyankalium in folgender Weise : Ein Gemenge von 2 Aeq. Cyankalium und 1 Aeq. Bromäthylen wurde, zusammen mit einer beträchtlichen Menge Alkohol von 0,840 spec. Gew., in einen grofsen Kolben gebracht und im Wasserbade erhitzt, wobei eine auf den Kolben aufgesetzte Kühlröhre den verdampfenden Alkohol verdichtete und zurückfliefsen liefs. Sobald alles Cyankalium zu Bromkalium umgewandelt war, wurde die alkoholische Flüssigkeit abgegossen und der Destillation unterworfen. Ein halbflüssiger Rückstand hinterblieb hierbei, welcher bei 100° filtrirt wurde. Bei Behandlung des Filtrats mit einer gesättigten Lösung von Chlorcalcium schwamm ein röthliches Oel oben auf, welches mit Aether gewaschen und zur Beseitigung von etwa doch noch zurückgehaltenem Bromäthylen einige Zeit auf 140° erhitzt wurde. Die auf diese Art erhaltene Substanz erwies sich bei der Analyse als Cyanäthylen ; doch war sie noch nicht ganz rein, und der vollständigen Reinigung stehen Schwierigkeiten im Wege, die ich noch nicht überwunden habe.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Cyanäthylen eine bräunliche halbfeste krystallinische Masse. Es schmilzt noch unterhalb 50° C. Es ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, weniger in Aether. Es läfst sich nicht destilliren, verträgt jedoch eine ziemlich hohe Temperatur ohne sich erheblich zu zersetzen. Mit alkoholischer Kalilösung erhitzt entwickelt es Ammoniak. Bei der Behandlung mit Salpetersäure bildet es einen aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirenden Körper. Mit der genaueren Untersuchung dieser und einiger anderer Reactionen bin ich noch beschäftigt.

Darstellung der Bernsteinsäure. — Bromäthylen und Cyankalium liefs ich in derselben Weise auf einander einwirken, wie diefs für die Darstellung von Cyanäthylen angegeben wurde. Sobald die Einwirkung vollständig war, wurde die alkoholische Flüssigkeit von dem Bromkalium abgegossen, einige Stücke Aetzkali zugesetzt und das Ganze mehrere Tage lang im Wasserbade erhitzt. Es entwickelten sich Ströme von Ammoniak; sobald die Entwickelung dieses Gases aufgehört hatte, wurde der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit einem beträchtlichen Ueberschusse von Salzsäure behandelt. Es wurde nun so lange gelinde erwärmt, als sich noch saure Dämpfe entwickelten, dann mit absolutem Alkohol digerirt, filtrirt, und das Filtrat zur Trockne abgedampft. Die so erhaltene trockene Masse wurde noch mehrmals mit Alkohol in gleicher Weise behandelt; dann wurde in Wasser gelöst und die Lösung mit einigen Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Silber versetzt, wo sich ein geringer Niederschlag von Chlorsilber ausschied. Dieser wurde abfiltrirt und das Filtrat mit Ammoniak genau neutralisirt. Auf Zusatz von salpetersaurem Silber wurde nun ein reichlicher, in Salpetersäure und in Ammoniak leicht löslicher Niederschlag erhalten, dessen Analyse die Zusammensetzung des bernsteinsauren Silbers auswies. Die Säure selbst besafs alle Eigenschaften der Bernsteinsäure; sie sublimirte beim Erhitzen, war in Wasser, Alkohol und Aether löslich, und gab neutralisirt mit Eisenchlorid einen röthlichbraunen Niederschlag. Nach dem Digeriren dieses Niederschlags mit Ammoniak konnte in dem Filtrat eine Säure nachgewiesen werden, die mit salpetersaurem Silber und mit einer Mischung von Chlorbaryum und Alkohol weifse Niederschläge gab.

Bernsteinsäure kann also aus Glycol in entsprechender Weise, wie Propionsäure aus gewöhnlichem Alkohol, erhalten werden, da das Bromäthylen, der Ausgangspunkt für meine

Versuche, sich aus dem zweiatomigen Alkohol darstellen läfst.

Ich beabsichtige, diese Untersuchung auf einige andere Glieder der Reihe C_nH_n auszudehnen, zur Entscheidung darüber, ob sich in analoger Weise Homologe der Bernsteinsäure erhalten lassen oder nicht.

Ueber das Terpilen-Dibromhydrat;

von *M. Berthelot* *).

Deville **) erhielt durch Behandlung von Terpin (s. g. Terpentinölhydrat) mit Salzsäure die Verbindung $C_{20}H_{16}$, 2 ClH. Ich habe die entsprechende Bromverbindung durch Einwirkung von gasförmiger Bromwasserstoffsäure auf Terpin dargestellt. Diese Verbindung ist krystallisirbar, in ihren Eigenschaften der Chlorverbindung ähnlich; sie ergab die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}$, 2 BrH. Ich bezeichne sie als *Terpilen-Dibromhydrat.*

*) Ann. chim. phys. [3] LXI, 463.

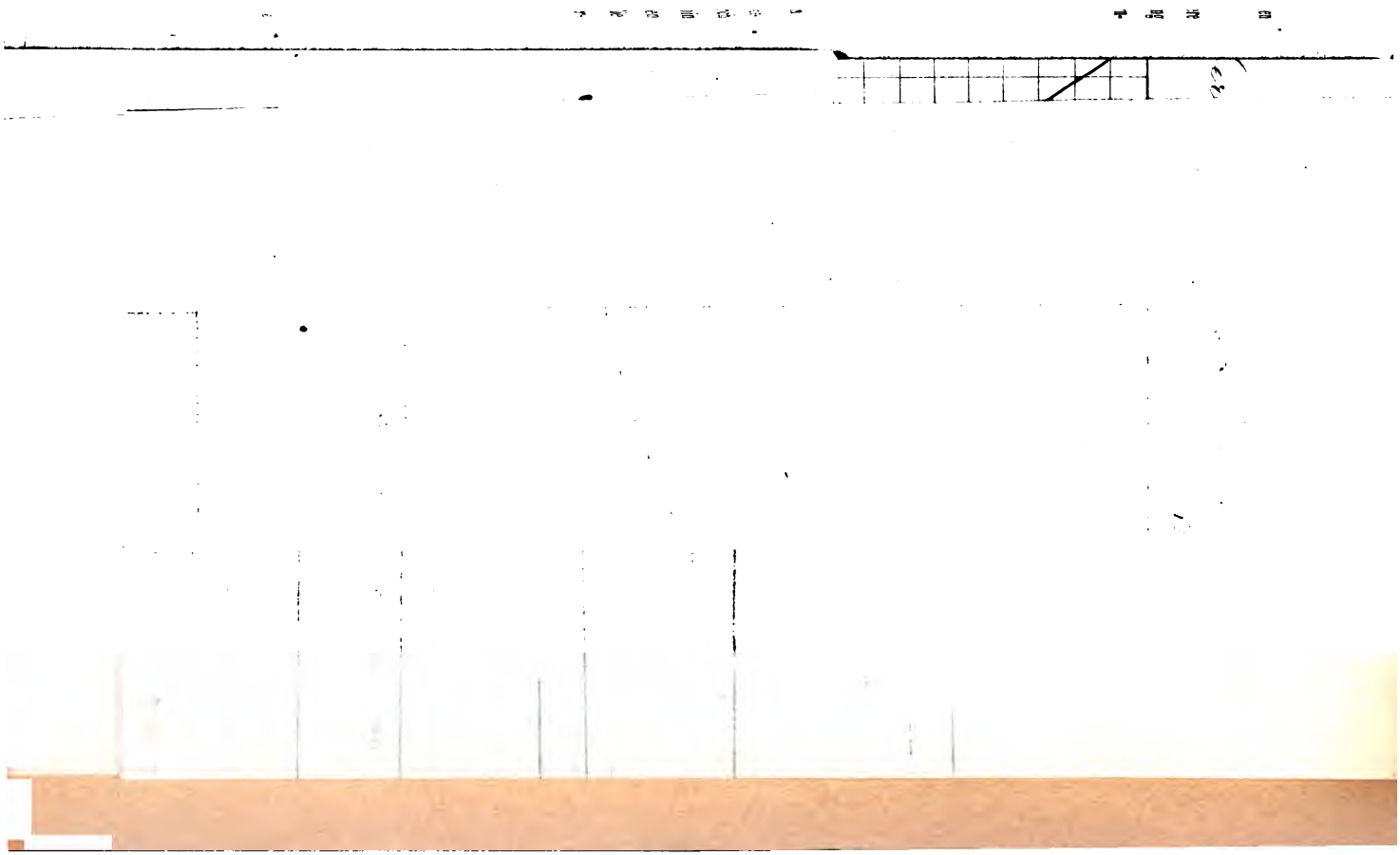
**) Diese Annalen LXXI, 351. *D. R.*

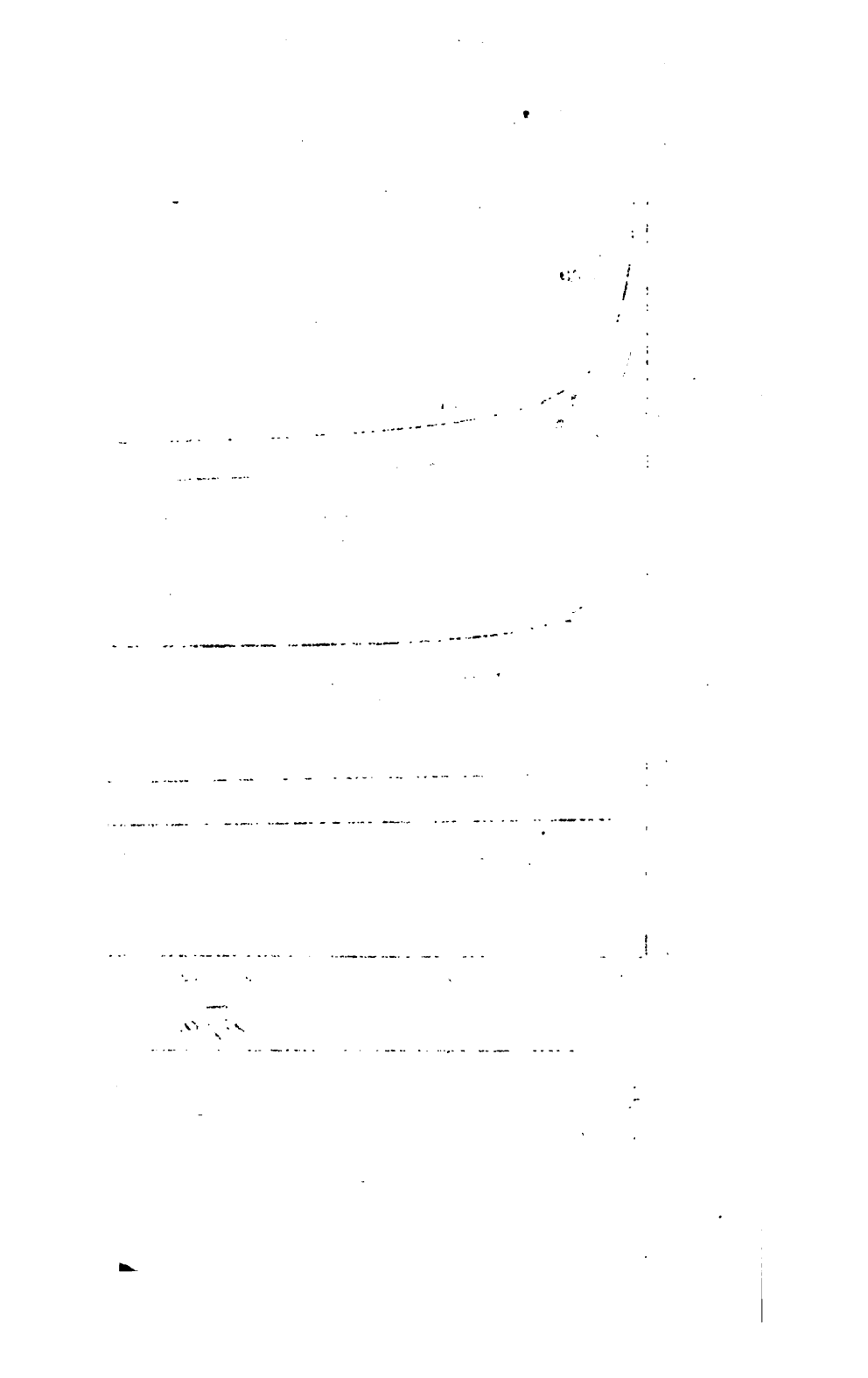
Berichtigung.

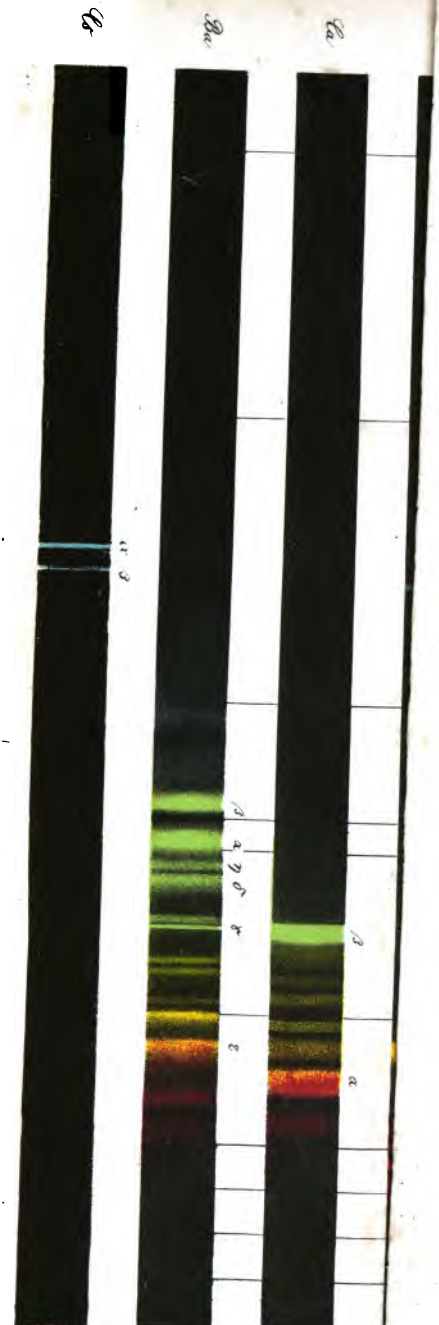
Bd. CXVII, S. 348, Z. 12 von unten lies Parellsäure *statt* Roccellsäure

Ausgegeben den 8. Juni 1861.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.







W. Creuzbauer's Druckerei Carlsr